Février 1958

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Tome 55 — N° 2

PÉRIODIQUE PUBLIÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Administration : 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

SOMMAIRE

7e réunion de la Société de Chimie Physique (2e partie).

Diffusion dans les liquides et dans les gels.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNEE 1957-1958

Président	MM. R. Lucas
Vice-Président	G. Champetier
Secrétaire Général....	G. Emschwiller
Trésorier	M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint	A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

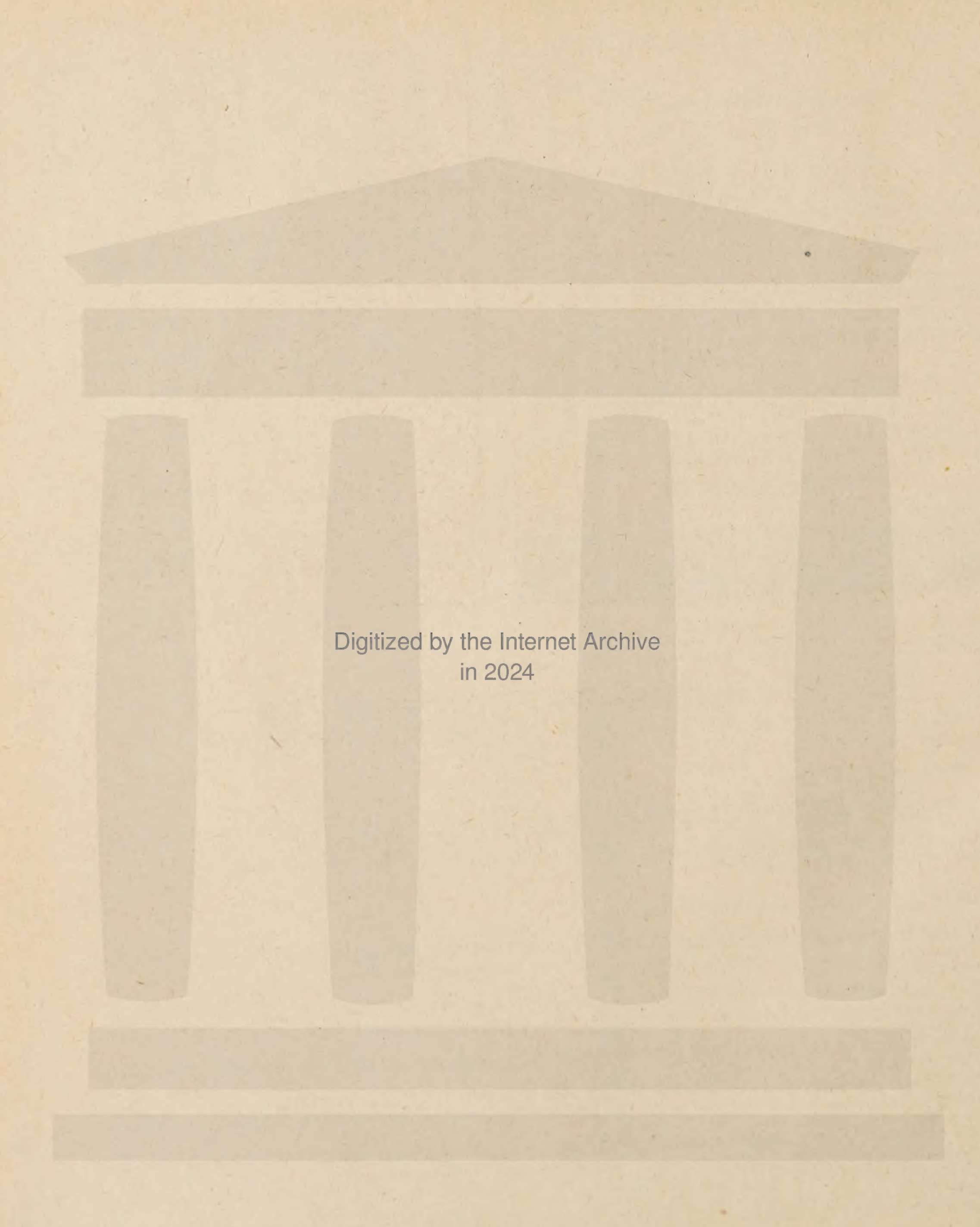
MM. L. D'Or	MM. E. Calvet	MM. J. Bénard
M. Letort	P. Grabar	J. Guéron
M. Magat	B. Imelik	P. Piganiol
R. Prudhomme	A. Landucci	J. Salvinien
J. Tonnelat	J. J. Trillat	P. Souchay

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. de Broglie, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, A. Mayer, H. Copaux, P. Jolibois, P. Job, R. Audubert.



7e REUNION DE LA SOCIETE DE CHIMIE PHYSIQUE

du 18 au 24 juillet 1957

DIFFUSION DANS LES LIQUIDES ET DANS LES GELS

(2e PARTIE)

L'AUTO-DIFFUSION D'UNE SÉRIE D'ALCOOLS ALIPHATIQUES

par J. R. PARTINGTON, R. F. HUDSON

et K. W. BAGNALL

(Queen Mary College, London.)

SOMMAIRE

Les coefficients d'auto-diffusion de l'eau et de six des alcools aliphatiques les plus bas ont été mesurés dans un domaine de températures de 15-55° en utilisant du deutérium dans l'hydrogène de l'hydroxyle comme traceur. Quelques mesures ont été faites avec ^{14}C et de l'alcool méthylique. La relation entre la viscosité et la diffusion a été étudiée et l'équation de Stokes-Einstein semble s'appliquer à peu près. Les entropies d'activation ont été calculées à partir des chaleurs d'activation expérimentales et comparées avec les entropies des liquides. L'entropie de l'état activé croît régulièrement avec le poids moléculaire. Ceci est discuté brièvement et interprété comme le passage d'une configuration ordonnée à une configuration au hasard pendant l'activation, si bien que l'état activé peut être considéré comme un gaz comprimé.

L'auto-diffusion dans les liquides n'a pas été beaucoup étudiée en dépit de l'aide importante apportée par les théories de la structure des liquides. Les premières mesures publiées concernent la diffusion des métaux (1) et de l'eau lourde (2). Plusieurs études d'auto-diffusion de l'eau utilisant les trois isotopes dont on dispose, ont été faites avec des résultats contradictoires (3), quoique les études détaillées récentes de Wang (4) aient donné des valeurs plus sûres.

Jusqu'à présent, seules des mesures isolées ont été faites avec les liquides organiques. C'est ainsi que Graupner et Winter (3) ont mesuré les coefficients d'auto-diffusion du benzène, du bromure d'éthyle et de l'alcool éthylique à diverses températures en utilisant le deutérium comme traceur, et que plus récemment Johnson et Babb (5) ont étudié les alcools méthylique et éthylique en utilisant le C_{14}. De plus Hildebrand, Watts et Alder (6) ont mesuré les effets de la pression sur le coefficient d'auto-diffusion (7) du tétrachlorure de carbone.

Excepté quelques-unes de nos mesures qui ont été publiées brièvement ailleurs (8), aucune étude systématique de l'effet de la structure moléculaire sur la diffusion ne semble avoir été faite. Nous avons donc mesuré les coefficients de diffusion et les coefficients de température d'une série homologue d'alcools (C_1 à C_4) avec du deutérium dans les groupes hydroxyle terminaux. On a également mesuré le coefficient de diffusion de l'alcool méthylique en utilisant C_{14} comme traceur.

Partie expérimentale

Matériaux. — Chaque deutéroxyde d'alkyle a été préparé en ajoutant 3 g (3/20 mole) de D_2O à 99,4 % à 1,5 moles d'alcool sec du type Analar, ayant été au préalable débarrassé des traces d'aldéhyde par traitement avec du sodium métallique. Cette solution a été bouillie sous reflux pendant deux minutes et l'alcool a alors été séché avec du BaO fraîchement desséché, et traité deux fois avec du $CuSO_4$ anhydre.

Dans le cas de l'alcool éthylique, le traitement avec BaO seul donne, on le sait, EtOH à un titre supérieur à 99,4 %. Puisque quelques-uns des alcools aliphatiques (par exemple l'alcool isopropylique) forment des complexes avec le $CuSO_4$ anhydre, on a utilisé du $CoCl_2$ anhydre pour détecter la présence d'eau dans le produit sec. Les alcools étaient redistillés avant chaque essai de diffusion. Le deutéroxyde de *t*-butyle a été préparé en dissolvant sous reflux 0,2 atome/g de sodium métal dans 74 g (1 mole) de *t*-BuOH séché et le *t*-butoxyde ainsi obtenu a alors été décomposé sous reflux par 3,5 g de D_2O à 99,4 % et le deutéroxyde a été distillé à partir du NaOD résiduel.

Combustions. — Des échantillons des deutéroxydes ont été soumis à une combustion en vaporisant lentement le liquide dans un courant d'oxygène sec et en faisant passer le mélange vaporisé sur une toile de cuivre oxydé à 700 °C. L'eau de combustion, après être passée à travers un second four similaire à 450 °C a été recueillie dans des pièges refroidis à — 78 °C par un mélange acétone-CO_2 et ensuite purifiée par distillations répétées sous vide, d'abord avec de faibles quantités de Na_2O_2 et $KMnO_4$, puis

avec une trace de P_2O_5 pour enlever les impuretés azotées.

Il faut faire très attention pendant la combustion de l'alcool de *t*-butyle car on obtient facilement un mélange explosif. Dans ce cas, on a fait passer l'oxygène à travers un tube contenant l'alcool solide et dans tous les cas on a incorporé dans l'appareil un tube de garde contenant une toile de cuivre entre l'appareil à bulles contenant l'alcool et le four.

Analyse du deutérium. — La teneur en deutérium de l'eau a été déterminée au moyen de la semi-microméthode à la silice de Briscoe et coll. (9). Les calculs et corrections pour la teneur en H_2 naturel et O_{18} ont été basés sur l'équation de Weldon et Wilson (10).

Mesures de diffusion. — On a utilisé des cellules de diffusion agitées du type Northrop-McBain, modifiées par Stokes (11). Ces cellules étaient d'une capacité de 12-14 ml avec des compartiments approximativement égaux séparés par une plaque de verre fritté G_4. Les vitesses de diffusion ont été suivies en déterminant la densité de l'eau de combustion des compartiments de la cellule au début et à la fin de l'opération. Les concentrations en deutérium ont été choisies de façon que la teneur maximum D de l'eau soit $\sim$ 1 atome %.

Les cellules de diffusion étaient maintenues verticalement dans un thermostat à eau par des pinces fixées à un petit support lourd et les agitateurs, qui étaient constitués par de minces pièces de fil de fer enfermées dans de petits tubes de pyrex, étaient mis en mouvement par des aimants qui tournaient à l'extérieur. L'écart des températures du thermostat était de moins de 0,02 °C. Les volumes de chaque cellule et des disques frittés étaient obtenus en les remplissant avec de l'eau et en pesant.

On nettoyait fréquemment chaque cellule en lavant d'abord avec HNO_3 conc. à travers le disque fritté par succion et en continuant avec des lavages répétés à l'eau distillée et en la soumettant ensuite à la vapeur pendant deux heures. De petites quantités de graisse « Apiézon M » ont été utilisées sur les bouchons des cellules en prenant soin qu'il n'en coule pas sur les disques frittés. Les cellules ont été calibrées à 25 °C en mesurant la vitesse de diffusion de KCl dans l'eau, en admettant pour la valeur du coefficient de diffusion (12) $1{,}867 \times 10^{-5}$ cm²/s. Les disques frittés et toutes les solutions étaient dégazés comme décrit par Stokes (11), et on laissait environ 1 h pour la pré-diffusion afin de permettre qu'un état stable s'établisse. D'après Graupner et Winter (3) les constantes de cellule déterminées par le KCl sont satisfaisantes en l'absence de grandes différences de densité.

Les valeurs des coefficients de diffusion ont été calculées à partir des rapports D/H obtenus par l'équation de Weldon et Wilson (10) grâce aux équations données par Gordon (13) qui sont basées sur la loi de Fick en admettant un coefficient de diffusion constant.

Résultats

Les valeurs des coefficients de diffusion à diverses températures sont données dans le tableau I. Dans un petit nombre de cas, on a répété les mesures avec la moitié de la concentration habituelle d'alcool lourd. En théorie, le coefficient d'auto-diffusion devrait être indépendant de la concentration et les petites déviations observées sont presque certainement dues à des variations expérimentales dans l'analyse de petites quantités de deutérium.

TABLEAU I

Valeurs des coefficients de diffusion observées, $D \times 10^6$ cm²/s

Substance	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
MeOH (par D)	1,936	2,273	2,652		
MeOH (par ^{14}C)	1,930				
MeOH (par ^{14}C)		2,30	2,72		
		2,38	2,76		
EtOH	0,769	1,011	1.302		
	0,767	1,009	1,298		
n-PrOH	0,505	0,646	0,816	1,019	
	0,503		0,812*	1,015	
i-PrOH	0,475	0,648	0,865	1,148	
	0,473	0,650	0,869	1,142*	
n-BuOH		0,505	0,651	0,820	
		0,503	0,647	0,824	
t-BuOH			0,499	0,746	1,066
			0,495	0,742	1,074
Eau	1,904	2,435	2,988	3,609	
	1,896	2,425	2,971*	3,590	

(*) En utilisant des concentrations moitié de deutérium.

Quoiqu'on dispose maintenant d'un nombre considérable de données pour l'auto-diffusion de l'eau, elles concordent très mal, ainsi que le montrent les valeurs rassemblées par Graupner et Winter (3) et par Wang (4). Les valeurs données dans cet article concordent parfaitement avec les nouvelles valeurs de Wang lorsqu'il utilise du D_2O à 99,5 % et du tritium. Les valeurs antérieures de Wang (4) lorsqu'il utilisait du D_2O à 99,5 % qui correspondent avec la valeur de Rogener (14) et les mesures de Graupner et Winter (3) sont près de 10 % plus faibles et peuvent maintenant être attribuées à la différence des propriétés physiques de D_2O et H_2O. Ainsi la viscosité de D_2O est environ 20-25 % plus grande que celle de l'eau et l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux est environ 0,5 k.cal/mole plus grande. Les valeurs élevées de Wang (4) utilisant O_{18} peuvent être dues à des erreurs d'expérience dans l'analyse au spectrographe de masse de petites quantités d'isotope, puisque Graupner et Winter ont obtenu des

valeurs très semblables en utilisant des solutions diluées de H_2O_{18} et D_2O. Dans le présent travail, les essais avec CH_3OD et $^{14}CH_3OH$ ont donné des coefficients de diffusion semblables.

Ces observations montrent que la nature de l'isotope n'influe pas de façon significative sur le coefficient de diffusion, à moins d'utiliser de fortes concentrations d'isotope.

L'effet de la température sur le coefficient de diffusion est donné sur la figure 1 où la relation entre log D et 1/T apparaît comme linéaire dans tout le domaine de températures examiné, à l'exception de l'eau. On devait s'attendre à cet écart dans le cas de l'eau, étant donnés les changements de structure anormaux dans ce domaine de températures. La valeur moyenne de l'énergie d'activation (4,0 k.cal/mole) a été trouvée légèrement moindre que celle obtenue par Wang et par Graupner et Winter (4,6 k.cal/mole).

Nous avons donné dans le tableau II les énergies d'activation pour les alcools et, à l'exception des deux représentants les plus bas, on a trouvé des valeurs approximativement égales pour les énergies d'activation de l'écoulement visqueux.

TABLEAU II

Energies d'activation expérimentales de diffusion et d'écoulement visqueux

Energies d'activation k.cal/mole

Alcool	diffusion				Ecoulement visqueux (*)
	15°-25°	25°-35°	35°-45°	45°-55°	
MeOH	2,75	2,79			2,33
EtOH	4,66	4,59			3,30
n-PrOH	4,24	4,21	4,32		4,31
i-PrOH	5,34	5,27	5,28		5,30
n-BuOH		4,60	4,60		4,57
t-BuOH			7,83	7,50	7,51(**)
Eau	4,18	3,73	3,88		
Eau écoulement visqueux)	4,19	3,94	3,66		

(*) Entre 15° et 45°.
(**) Valeur moyenne entre 45° et 55°.

Discussion

On a largement appliqué la théorie de la vitesse absolue pour interpréter les résultats de la diffusion ([15]) ; cette théorie comprend les principales données de nombreuses théories antérieures. Dans les calculs, la vitesse déterminant le stade de diffusion et l'état de l'écoulement visqueux est représenté comme un saut activé d'une molécule entre deux positions d'équilibre successives. Ceci convient particulièrement pour les liquides dans lesquels les énergies d'interaction moléculaire sont si élevées que l'équilibre et les états activés sont relativement clairement définis. Si les molécules dans le liquide ne réagissent que faiblement, la différence d'énergie sera faible et il peut être plus approprié de considérer le liquide comme un gaz condensé. Dans le cas présent où l'on ne considère que des liquides unis par des liaisons hydrogène, chaque mouvement de molécule peut être considéré comme une réaction spécifique activée avec une constante de vitesse caractéristique K. Ainsi qu'il a été démontré à l'origine par Langmuir ([16]), le coefficient de diffusion D est donné par

$$D = \lambda^2 K \quad (1)$$

où λ est la distance moyenne entre deux positions d'équilibre. La constante de vitesse K peut être donnée par l'équation générale de la théorie des vitesses absolues

$$D = \lambda^2 \frac{(KT)}{h} \exp(-\Delta H^*/RT) . \exp(\Delta S^*/RT) \quad (2)$$

où ΔH^* et ΔS^* sont respectivement la chaleur et l'entropie d'activation.

Eyring ([15]) a montré que la constante de vitesse K est liée au coefficient de viscosité η par l'équation générale suivante :

$$\eta = \lambda_1 kT/\lambda_2\lambda_3 . \lambda^2 K \quad (3)$$

où λ_1 est la distance entre deux molécules dans un plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement, λ_3 la distance entre les molécules adjacentes dans la direction de l'écoulement et λ_2 la distance entre des molécules adjacentes dans le plan de l'écoulement perpendiculaire à λ_3. La combinaison de cette équation avec (1) donne la relation bien connue entre les coefficients de viscosité et de diffusion, relation qui est analogue à l'équation de Stokes-Einstein.

$$D = \lambda_1 kT/\lambda_2\lambda_3 . \eta . \quad (4)$$

Puisque la variation des dimensions moléculaires avec la température est faible, ainsi que le montre le petit coefficient d'expansion des liquides, D/kT devrait être (approximativement) constant. Les données du tableau III montrent que $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ croît légèrement avec la température, comme on le prévoyait par suite du changement normal de densité. Une variation semblable de $D\eta/T$ a été observée par Wang ([4]) pour l'eau. Le comportement de l'alcool éthylique est anormal puisque $\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ décroît régulièrement. Cela vient de la valeur plus élevée de l'énergie d'activation pour la diffusion, comparée à la viscosité (tableau II), ce qui a aussi été observé par Graupner et Winter ([3]).

Si on admet que le produit $\lambda_1\lambda_2\lambda_3$ est égal au volume moyen de la molécule, c'est-à-dire V/N, on peut

calculer les valeurs de λ_1 et de $\lambda_2\lambda_3$ (tableau III). On observe que λ_1 est dans tous les cas considérablement plus petit que $(\lambda_2\lambda_3)^{1/2}$. EYRING et coll. [17] attribuent ce fait à l'écoulement préférentiel dans la direction du plan d'une molécule asymétrique. Il ne semble pas y avoir de relation entre les valeurs individuelles de λ_1 et $(\lambda_2\lambda_3)^{1/2}$ et la configuration des molécules. Par exemple les valeurs pour les alcools *n*- et *t*-butyliques sont très semblables. On peut donc se demander si ces paramètres ont quelque signification physique pour la structure moléculaire.

TABLEAU III

Valeurs des paramètres λ_1 et $\lambda_2\lambda_3$ calculées à partir de l'équation (3) et de l'hypothèse que $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = V/N$

Alcool	Temp. °C	D × 10^5 cm²/s	$\lambda_2\lambda_3/\lambda_1$ × 10^7	λ_1 × 10^8	$(\lambda_2\lambda_3)^{1/2}$ × 10^8
Methyl	15	1,933	3,30	1,422	6,85
	25	2,273	3,30	1,430	6,87
	35	2,650	3,31	1,436	6,90
Ethyl	15	0,768	3,91	1,570	7,83
	25	1,010	3,73	1,615	7,76
	35	1,300	3,60	1,653	7,71
n-propyl	15	0,504	3,13	1,985	7,88
	25	0,646	3,22	1,944	8,00
	35	0,814	3,33	1,943	8,05
	45	1,017	3,43	1,923	8,12
iso-propyl	15	0,474	3,06	2,031	7,88
	25	0,649	3,13	2,017	7,95
	35	0,867	3,22	2,000	8,03
	45	1,145	3,28	1,993	8,09
n-butyl	25	0,504	3,16	2,198	8,32
	35	0,649	3,26	2,171	8,41
	45	0,822	3,37	2,150	8,50
t-butyl*	35	0,497	3,25	2,217	8,49
	45	0,744	3,40	2,186	8,62
	55	1,070	3,50	2,172	8,72
Eau	15	1,90	1,78	1,299	4,80
	25	2,43	1,84	1,276	4,85
	35	2,98	1,91	1,257	4,89
	45	3,60	1,98	1,236	4,94

(*) Les densités de *t*-BuOH ont été mesurées à ces températures, les résultats concordent bien avec l'équation de PATERNO et MIELI [18] $d_4^t = 0{,}81388 - 0{,}001256\, t$.

La nature activée du processus de diffusion est mise en évidence par la relation exponentielle qui existe entre la température et le coefficient de diffusion. Ainsi, à l'exception de l'eau, on observe une relation linéaire entre log D et 1/T pour un domaine de température de 30-10°. Les déviations dans le cas de l'eau ne sont pas surprenantes si l'on considère les variations de structure avec la température.

La différentiation logarithmique de l'équation (4) donne

$$\partial \ln D/\partial T = -\partial \ln \eta/\partial T + \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial T} \ln (\lambda_1\lambda_2\lambda_3)$$

si bien que

$$E_D \simeq E_v + RT \qquad (5)$$

où E_D et E_v sont les énergies d'activation expérimentales pour la diffusion et l'écoulement visqueux. Les données du tableau II montrent que $E_D > E_v$ pour les alcools méthylique et éthylique mais les deux valeurs sont presque égales pour les homologues supérieurs. Il en résulte donc que la variation de distance intermoléculaire avec la température ne peut pas être négligée pour les grandes molécules.

L'effet de la température sur le coefficient de diffusion peut être étudié en mettant l'équation générale de vitesse (2) sous la forme suivante :

$$D = \frac{\lambda^2 kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} \qquad (2a)$$

c'est-à-dire

$$\ln D = \ln k/h + \ln T + 2 \ln \lambda - \Delta G^*/RT$$

En dérivant par rapport à la température on obtient :

$$\partial \ln D/\partial T = \frac{1}{T} + 2d\ln \lambda/dT + \left[\Delta G^* - T \frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right] /RT^2$$

$$= \frac{1}{T} + 2\partial \ln \lambda/\partial T + \Delta H^*/RT^2 \qquad (6)$$

Les énergies d'activation expérimentales sont obtenues (fig. 1) par l'équation d'ARRHÉNIUS.

$$\partial \ln D/\partial \left(\frac{1}{T}\right) = - E_D/R$$

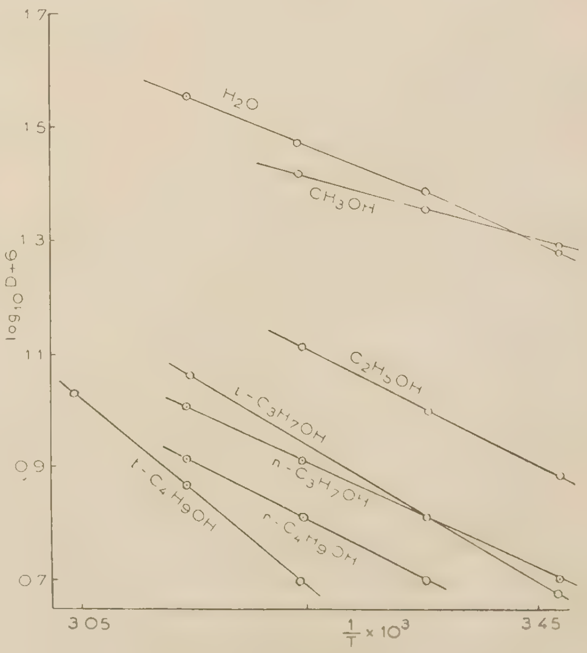


Fig. 1. — Effet de la température sur le coefficient de diffusion.

Si E_D ne varie pas de façon appréciable avec la

température, on peut écrire :

$$E_D = RT^2 \partial \, ln \, D / \partial T \qquad (7)$$

Il résulte donc de l'équation (6) que

$$E_D = RT + RT^2 \partial \, ln \, \lambda / \partial T + \Delta H^*$$

Si la variation de $ln\lambda$ avec la température peut être négligée, il en résulte que :

$$E_D \simeq RT + \Delta H^* \qquad (8)$$

Afin de calculer les valeurs théoriques des coefficients de diffusion conformément à la théorie des vitesses absolues ([15]), on admet que le degré de liberté dans la réaction coordonnée dl, c'est-à-dire dans la direction de l'écoulement, est un degré de translation. Il en résulte que :

$$D = \frac{\lambda^2}{dl} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{\Delta H^*/RT} \qquad (9)$$

On admet de plus que le paramètre dimensionnel dl est donné par la racine cubique du volume libre v_f. Si on compare avec les coefficients expérimentaux de diffusion donnés dans le tableau I, les valeurs calculées avec l'équation (9) se trouvent être considérablement plus grandes dans tous les cas. Les différences pour les alcools secondaire et tertiaire sont particulièrement grandes ($D_{obs}/D_{cal} \sim 10^2$).

Ceci laisse supposer un gain considérable de l'entropie dans l'activation, lorsque les molécules passent d'un arrangement partiellement cristallin à la position d'équilibre. Afin d'étudier une relation possible entre l'entropie d'activation et l'entropie du liquide, on a évalué les fonctions thermodynamiques ΔG^* et ΔS^*. Par suite de l'incertitude pour la valeur de λ_1 on a fait deux séries de calcul. Dans la première on a admis que λ était égal à $(V/N)^{1/3}$ et dans la seconde qu'il était égal à la plus petite dimension de la molécule (estimée d'après les modèles moléculaires) puisqu'il semble probable que le plan de l'écoulement coïncidera avec le plan de la molécule. Les deux séries de résultats montrent que ΔG^* croît régulièrement avec le poids moléculaire (tableau IV) quoiqu'on n'observe aucune régularité pour les énergies d'activation. Les valeurs de ΔG^* pour les deux paires d'isomères sont presque égales quoique les énergies d'activation expérimentales diffèrent considérablement.

Ainsi que l'observe BONDI ([19]) dans le cas analogue de la viscosité, il y a tendance pour ΔH^* et ΔS^* à croître linéairement. Ceci peut être interprété en termes généraux par l'accroissement d'ordre produit par un accroissement de l'attraction intermoléculaire. Lors de l'activation, cet ordre est détruit et les molécules adoptent une configuration qui est plus le fait du hasard (excepté pour la perte d'un degré de liberté dans la réaction coordonnée). Le système ressemblera alors à un gaz comprimé plus qu'à un réseau cristallin. En accord avec cette description, on trouve que l'entropie de l'état activé, c'est-à-dire la somme de l'entropie du liquide et de l'entropie d'ac-

TABLEAU IV

Fonctions thermodynamiques du processus d'activation

Liquide	Temp.	ΔE^*	λ'	ΔG^*	ΔS^*	λ	ΔG^*	ΔS^*
Eau	15°	3,36	2,4	2,97	1,35	3,105	3,26	0,35
MeOH	25	3,34		2,95	1,31	3,107	3,25	0,30
	35	3,32		2,94	1,23	3,110	3,26	0,20
	45	3,30		2,94	1,13	3,114	3,27	0,09
MeOH	15	2,20	3,3	+ 3,32	— 3,89	4,056	3,55	— 4,69
	25	2,18		+ 3,36	— 3,96	4,072	3,61	— 4,80
	35	2,16		+ 3,40	— 4,02	4,088	3,66	— 4,87
EtOH	15	4,05	3,3	3,85	0,69	4,583	4,22	— 0,59
	25	4,03		3,84	0,64	4,599	4,23	— 0,67
	35	4,01		3,84	0,55	4,616	4,25	— 0,78
n-PrOH	15	3,68	3,5	4,16	— 1,67	4,977	4,56	— 3,05
	25	3,66		4,17	— 1,71	4,993	4,59	— 3,12
	35	3,64		4,19	— 1,79	5,011	4,63	— 3,21
	45	3,62		4,21	— 1,86	5,028	4,67	— 3,30
i-PrOH	15	4,73	4,3	4,43	1,04	5,016	4,60	0,45
	25	4,71		4,41	1,01	5,033	4,60	0,37
	35	4,69		4,41	0,91	5,052	4,60	0,29
	45	4,67		4,39	0,88	5,070	4,60	0,22
n-BuOH	25	4,01	3,5	4,32	— 1,04	5,341	4,82	— 2,72
	35	3,99		4,33	— 1,10	5,358	4,85	— 2,79
	45	3,97		4,34	— 1,16	5,374	4,88	— 2,86
t-BuOH	35	6,89	4,9	4,90	6,46	5,425	5,03	6,04
	45	6,87		4,83	6,41	5,457	4,97	5,97
	55	6,85		4,77	6,34	5,486	4,91	5,91

λ' obtenu d'après les modèles moléculaires : $\lambda'' = (V/N)^{1/3}$

tivation, augmente régulièrement avec le poids moléculaire. Les valeurs pour l'isomère sont approximativement les mêmes (tableau V) quoique les valeurs de ΔS^* diffèrent considérablement.

TABLEAU V

Alcool	S^o_{298}	ΔS^*_1	ΔS^*_2	$\Delta S^*_1 + S^o_{298}$	$\Delta S^*_2 + S^o_{298}$
n-propyl	46,1	— 1,7	— 3,3	44,4	42,8
i-propyl	43,1	1,0	0,2	44,1	43,3
n-butyl	54,5	— 1,0	— 2,5	53,5	52,0
t-butyl	45,3	6,5	5,8	51,8	51,1

ΔS^*_1 calculé en utilisant λ obtenu par les modèles moléculaires ;

ΔS^*_2 calculé en utilisant $\lambda = (V/N)^{1/3}$; valeurs de S^o_{298} de Parks et Huffmann [20].

BIBLIOGRAPHIE

(1) Groh et von Hevesy. — *Ann. Physik*, 1920, **63**, 85.
(2) Orr et Butler. — *J. Chem. Soc.*, 1935, 1273.
(3) Voir Graupner et Winter. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1145.
(4) Wang. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **71**, 512, 4181, 1953, **75**, 466.
(5) Johnson et Babb. — *J. phys. Chem.*, 1956, **60**, 14.
(6) Hildebrand, Watts et Alder. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 659.
(7) Drickamer et Koeller. — *J. phys. Chem.*, 1953, **21**, 267.
(8) Partington, Hudson et Bagnall. — *Nature*, 1954, **168**, 583.
(9) Briscoe et coll. — *J. Chem. Soc.*, 1934, 1207, 1948.
(10) Weldon et Wilson. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 235.
(11) Stokes. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 763.
(12) Harned et Nuttall. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1460.
(13) Gordon. — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1945, **46**, 211.
(14) Rogener. — *Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, 164.
(15) Glasstone, Laidler et Eyring. — *Theory of Rate Processes*, New-York, 1941.
(16) Langmuir et Dushman. — *Phys. Rev.*, 1922, **20**, 113.
(17) Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 107 ; 1936, **4**, 283. Eyring, Irish et Stearn. — *J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 981. Powell, Roseveare et Eyring. — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **33**, 430.
(18) Paterno et Mieli. — *Atti R. Accad. Lincei.*, 1907, **16ii**, 153.
(19) Bondi. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 591.
(20) Parks et Huffman. — *The Free Energies of some Organic Compounds*, New-York, 1932.

DISCUSSION

A. Adamson. — Avez-vous fait des essais sur des systèmes contenant environ 50 % de ROD ? Dans le cas de l'eau, nous avons trouvé que la vitesse de diffusion de l'hydrogène passe par un minimum pour 50 % de D_2O.

R. Hudson. — Nous avons fait varier la concentration du deutérium entre 1 % et 4 % et n'avons trouvé aucun effet de concentration dans les limites d'erreur expérimentale (1/2 à 1 %). Il y a un fort effet de concentration si de fortes teneurs en deutérium sont utilisées (voir Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 466).

M. Magat. — Je ne sais dans quelle mesure il convient d'appliquer telle quelle la théorie des vitesses absolues à l'autodiffusion des alcools, étant donné que les alcools comportent au moins deux types de molécules, les molécules « libres » dont le nombre augmente avec la température et les molécules associées en chaînes, pour lesquelles l'énergie et l'entropie d'activation doivent être très différentes. La durée de vie des chaînes, quoique courte (10^{-8} sec environ) est grande par rapport au temps qui s'écoule entre deux sauts d'une molécule libre.

R. Hudson. — Je suis d'accord sur le fait que l'équation de diffusion d'Eyring, qui suppose un degré de liberté supplémentaire pour l'état de transition (équation 9 du mémoire) ne peut être appliquée de façon satisfaisante aux liquides à liaison hydrogène. Nous avons signalé (p. 81) les écarts importants entre les coefficients de diffusion calculés et observés.

Pourtant je ne suis pas sûr que le modèle d'Eyring ne puisse être utilisé ; en effet, on tient compte, dans l'énergie d'activation, du changement de la concentration du monomère en fonction de la température. L'entropie de ces molécules « libres » est beaucoup plus grande que celle de l'état fondamental, comme le montrent les valeurs positives obtenues en général pour ΔS^* quand on utilise l'équation 2.

Les faibles valeurs observées pour l'énergie d'activation (tableau II) font supposer que les liaisons hydrogène ne sont que partiellement rompues pendant l'activation.

F. Helfferich. — Dans les calculs à partir de vos données expérimentales, faites-vous intervenir une correction pour l'échange H — D entre D_2O et l'alcool ?

R. Hudson. — Nous avons considéré l'influence possible d'un transfert de proton $ROH \rightleftharpoons RO^- + H^+$, mais, étant données les vitesses de diffusion voisines de CH_3OD et $^{14}CH_3OH$ (tableau I), nous avons conclu que le transfert de proton n'intervenait que de façon négligeable dans la vitesse observée.

B. Ottar. — J'ai montré dans mon exposé comment la viscosité pouvait être considérée comme une diffusion sous l'influence d'une force extérieure. Les données expérimentales de Hudson, Parkington et Bagnall, ont servi à vérifier les équations obtenues, et les résultats montrent que les molécules d'alcool sont en général indépendantes les unes des autres dans les phénomènes de diffusion et de viscosité. Les liaisons hydrogène ne font qu'influer sur l'énergie d'activation.

Enfin je désire demander aux auteurs si l'emploi de ^{14}C comme traceur donne des valeurs supérieures ou inférieures à celles obtenues quand on utilise du deutérium.

R. Hudson. — Je suis heureux d'apprendre que nos mesures de diffusion sont en accord avec la théorie du Dr Ottar. En ce qui concerne nos expériences avec $^{14}CH_3OH$, les coefficients de diffusion à 25° et 35° sont supérieurs de 3 à 4 % aux valeurs obtenues avec le deutérium.

DIFFUSION ET CONTROLE CHIMIQUE DANS LA DISSOLUTION DES MÉTAUX DANS LE MERCURE

par J. A. R. BENNET et J. B. LEWIS

Chemical Engineering Division

A. E. R. E. Harwell, Berks, Great Britain.

SOMMAIRE

Les taux de dissolution de cylindres de plomb, d'étain et de zinc dans le mercure ont été étudiés, et les résultats comparés avec la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau puisqu'on sait qu'il est connu comme étant un processus de diffusion contrôlée. Alors que la dissolution du plomb et de l'étain est aussi un processus de diffusion contrôlée, on a trouvé que la dissolution du zinc est en partie due à un processus chimique. Pour avoir des conditions d'agitation reproductibles, nous avons monté les échantillons cylindriques fixés coaxialement, dans un cylindre tournant, contenant le mercure.

Des expériences avec des cristaux uniques cylindriques de zinc ont montré que les différentes faces cristallographiques avaient une vitesse de dissolution différente. Qualitativement, on a mis en évidence le même phénomène pour le bismuth et le cadmium.

Introduction

Quoique de nombreuses recherches aient été faites sur la dissolution des solides dans les solutions aqueuses et les solvants organiques, peu ont été entreprises sur les facteurs influant sur la dissolution des métaux solides dans les métaux liquides.

L'intérêt théorique et pratique de telles recherches nous ont incité à étudier le taux de dissolution du plomb, de l'étain et du zinc dans le mercure. Quelques observations ont été aussi faites sur le sort du bismuth et du cadmium dans le mercure.

Les expériences de dissolution ne peuvent être faites dans des liquides au repos car des courants de convection dus aux gradients de densité s'établissent. Ces courants produisent des turbulences au sein du liquide. La turbulence est supprimée au voisinage immédiat de l'échantillon par l'existence d'un « sous-film laminaire » parallèle à la surface dans lequel le courant n'est pas turbulent. Le transport à travers ce film se fait par diffusion moléculaire de telle sorte que la vitesse à laquelle l'atome dissous passe de l'échantillon dans le liquide, dépend de la diffusion moléculaire et de la diffusion de turbulence. L'épaisseur de ce « sous-film » dépend du degré de turbulence et il est difficile d'obtenir celle-ci uniforme et reproductible à partir de la seule convection naturelle ; il est nécessaire d'agiter le liquide de façon à produire un courant hydrodynamique plus fort qui masque les courants variables dus à la convection naturelle.

Facteurs influant sur le taux de dissolution

On néglige la petite résistance de diffusion tourbillonaire en considérant que la résistance totale est due à la diffusion moléculaire à travers un film laminaire fictif un peu plus épais que le véritable sous-film. Sauf si la diffusion dépend de la concentration, le gradient de concentration à travers un film laminaire doit être linéaire. Ainsi à un temps t la vitesse de diffusion j par unité de surface est donnée par :

$$j = k_d(C_t^* - C_t) \qquad (1)$$

où k_d, coefficient de transfert de diffusion, est inversement proportionnel à l'épaisseur effective du film. C_t^* et C_t les concentrations respectivement immédiatement voisines de l'échantillon et dans le sein du liquide. Comme il n'y a d'accumulation de corps dissous en aucun point, la vitesse de diffusion doit être égale à la vitesse de dissolution du corps. Ceci doit être la différence entre la vitesse à laquelle les atomes quittent le réseau solide et la vitesse à laquelle ils se redéposent sur le solide. Ainsi la première vitesse dépend de l'énergie du réseau. Elle doit être une constante à chaque température mais doit être proportionnelle à l'activité du solvant immédiatement voisin de la surface solide. A la saturation ces deux vitesses sont égales : la première doit être proportionnelle à l'activité de saturation Q_{sat}, ou $\gamma_{sat} \cdot C_{sat}$. En appelant la constante de proportionnalité « coeffi-

cient de transfert chimique » k_c, nous pouvons écrire :

$$j = k_c(Q_{sat} - Q^x{}_t) = k_c(\gamma_{sat} C_{sat} - \gamma_t C_t) \qquad (2)$$

Comme les concentrations à la surface ne sont pas toujours connues, il est nécessaire de définir un coefficient de transfert total qui peut être mesuré :

$$j = K_c(C_{sat} - C_t) \qquad (3)$$

d'où :

$$\frac{\gamma_{sat} C_{sat} - \gamma_t C_t}{C_{sat} - C_t} \frac{1}{\gamma_t K} = \frac{1}{\gamma_t k_c} + \frac{1}{k_d} \qquad (4)$$

Cette équation peut être simplifiée dans deux cas limites.

a) Si $k_c = k_d$ il s'ensuite que K et k_d sont égaux et que les variations du degré de turbulence ont un effet maximum. Un tel système est dit de diffusion contrôlée, par exemple, la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau.

b) Si $k_c < < k_d$, alors :

$$\frac{\gamma_{sat} C_{sat} - \gamma_t C_t}{C_{sat} - C_t} \cdot \frac{1}{K} = \frac{1}{k_c}$$

Dans ce cas K est indépendant de k_d et ainsi du degré de turbulence et le taux est dit être chimiquement contrôlé. Quand les solutions sont très diluées, K est égal à k_c.

Expérimentation

Les premières expériences ont été effectuées sur des barreaux de bismuth, de plomb, d'étain et de zinc en rotation dans une cuvette contenant du mercure. On s'est aperçu que les surfaces des échantillons se trouvaient rapidement corrodées, vraisemblablement par une dissolution inégale due à l'existence d'un « tourbillon Taylorien » à leur surface. Comme tous les procédés utilisés pour supprimer ces tourbillons ont été inefficaces, une méthode d'agitation différente a été utilisée. Les échantillons sont portés le long de l'axe d'un vase cylindrique contenant le mercure et le vase tourne pendant que l'échantillon reste fixe. Il ne se produit ainsi aucun tourbillon, l'échantillon se dissout uniformément. Il est clair que la technique de l'échantillon tournant est uniquement convenable pour les substances relativement insolubles où la vitesse de dissolution est insuffisante pour affecter le profil de l'échantillon.

Quoique les calculs théoriques aient été faits sur le courant idéal entre un cylindre infiniment long et un cylindre tournant externe, il est évident d'après les premières expériences que les perturbations en surface et au fond du vase affectent le courant idéal et que l'hydrodynamique du courant doit être étudiée expérimentalement. Des recherches parallèles ont donc été entreprises pour étudier la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau dans des conditions identiques quoique l'on sache que ce processus est un processus de diffusion contrôlée. La dissolution de l'acide benzoïque dans une solution de saccharose à 500 g/l a été aussi étudiée pour étendre l'étude des variables hydrodynamiques.

Les dernières expériences ont été effectuées uniquement sur la dissolution d'échantillons de plomb, d'étain et de zinc. Pour prévenir l'oxydation des solutions dans le mercure, les expériences ont été faites sous une atmosphère d'argon très pur dans une « boîte à gants ». Des échantillons tubulaires de 5 cm de longueur et de 1 cm de diamètre extérieur à 99, 99 % de métal pur et de texture très fine ont été utilisés. Chaque tube était enfilé sur un support en acier inoxydable et tenu en place par un embout de 1 cm de longueur. Le tout formait un cylindre de diamètre extérieur uniforme, seule la circonférence extérieure de l'échantillon était exposée. L'échantillon était placé le long de l'axe vertical de la cellule de dissolution cylindrique en acier doux de 7,3 cm de hauteur et 3 cm de diamètre intérieur de telle sorte qu'il soit au milieu de la cellule. Cette disposition diminue les effets sur l'échantillon des perturbations en haut et en bas de la cellule. La surface libre du mercure était réduite au minimum en fermant le haut de la cellule avec un bouchon en forme de couronne, laissant un vide de 1 mm autour de l'échantillon. On a trouvé que le volume du mercure dans la cellule reste constant et égal à 49 ± 0,1 cm³, indépendamment de la vitesse de rotation. La cellule est montée sur un arbre qui passe dans le fond de la « boîte à gants » à travers un joint étanche aux gaz. Cet arbre peut être mis en rotation jusqu'à 4 000 t/mn par un moteur contrôlé électroniquement, la vitesse exacte étant mesurée au stroboscope. Un système de chauffage électrique entoure la cellule, la température du mercure pouvant être contrôlée à ± 0,2 près. Les expériences ont été effectuées à 30 °C et 40 °C.

Un appareil analogue construit entièrement en acier inoxydable et monté dans un thermostat à air, a été utilisé dans les expériences avec l'acide benzoïque. Les échantillons d'acide benzoïque ont été préparés par moulage d'acide benzoïque fondu sur des baguettes de métal de 1 cm de diamètre, évidées de 1 à 6 cm à partir de leur extrémité. L'ensemble était géométriquement identique aux échantillons de métaux, mais le volume de l'eau était un peu plus faible (47 cm³).

Les solutions de plomb et d'étain ont été analysées par distillation du mercure à 300° dans un courant d'azote. Cette technique s'est montrée être quanti-

tative. Une technique analogue a été utilisée avec les solutions de zinc, mais le résidu solide contenait seulement 91 % en poids du zinc ; c'est pourquoi il était dissous dans l'eau régale et ensuite analysé par polarographie. Les solutions d'acide benzoïque ont été titrées avec la soude N/100.

Les solubilités du zinc et de l'étain dans le mercure et de l'acide benzoïque dans une solution de saccharose ont été déterminées à 30° et à 40°. Toutes les autres constantes de solubilité ont été prises dans la littérature. Les viscosités et les densités de toutes les solutions ont été prises comme égales à celle des solvants puisque les concentrations obtenues pendant les expériences sont faibles. On n'a trouvé aucune donnée utile pour le coefficient de diffusion des différents métaux à 30° ou 40°, mais seulement à 25° et en dessous. Elles sont représentées graphiquement, avec comme coordonnées le logarithme du coefficient de diffusion et l'inverse de la température, qui est normalement une droite ; les meilleures valeurs de la diffusivité ont été obtenues par extrapolation.

Le coefficient de diffusion à 30° et à 40° pour l'acide benzoïque dans l'eau et dans les solutions de saccharose a été calculé en utilisant l'équation de STOKES-EINSTEIN et les données de WILKES pour le coefficient de diffusion de l'acide benzoïque dans l'eau à 25°. Toutes ces données physiques sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

Données physiques

Corps	Solvant	Temp. °C	Densité gm/cm³	Viscosité centipoise	Solubilité g %	Diffusivité cm²/s × 15	ν / D
Etain	Mercure	30	13,52	1,49	0,85	1,60	69
—	—	40	13,50	1,44	1,05	1,50	71
Plomb	—	30	13,52	1,49	1,82	1,25	88
—	—	40	13,50	1,44	2,25	1,07	100
Zinc	—	30	13,52	1,49	2,39	2,35	47
—	—	40	13,50	1,44	2,86	2,30	47
Acide Benzoïque	Eau	30	0,996	0,80	4,2*	1,14	708
—	—	40	0,992	0,66	6,0*	1,43	462
—	Solution de Saccharose	30	1,18	5,79	3,58*	0,16	31,200
	—	40	1,19	3,84	4,60*	0,24	13,200

(*) g/l.

Résultats.

Les premières expériences ont montré que des baguettes d'étain ou de plomb se dissolvent dans le mercure plus uniformément que le bismuth. Les baguettes de cadmium ou de zinc deviennent rugueuses si le métal est à gros grains. L'examen d'un échantillon de zinc attaqué à l'acide avant et après dissolution montre que les rugosités sont étroitement liées à la structure des grains.

C'est pourquoi des expériences ont été faites sur la dissolution d'un cristal unique de zinc, d'orientation connue.

Le réseau du zinc est un hexagone « déformé » et il a été trouvé que deux sections sont obtenues par dissolution suivant que le plan 001, basal, est normal ou parallèle à l'axe de l'échantillon. Dans le premier cas, le profil résultant est un hexagone régulier ; dans le second, une section lenticulaire avec le plan à travers les sommets de la lentille parallèle à l'axe de l'échantillon mais perpendiculaire au plan de base. Ces résultats sont en accord avec le fait que le plan de base se dissout à un taux moindre que chacun des plans 001 ou 003 qui, de plus, se dissolvent l'un et l'autre à des taux différents entre eux. Il n'a pas été possible de déterminer lequel de ces deux plans se dissout le plus rapidement. Des résultats semblables ont été rapportés pour la dissolution du zinc dans les acides minéraux (3).

Dans les dernières expériences les vitesses de la masse transportée ont été obtenues à partir de la concentration finale de la solution dans le mercure. Ainsi

$$j = V/A \, . \, dC_t/dt \qquad (5)$$

(A étant la surface de l'échantillon et V le volume du mercure).

En combinant avec l'équation (3) on peut écrire :

$$-Kdt = V/A \, . \, dln\,(C_{sat} - C_t) \qquad (6)$$

où K peut être obtenu par intégration.

Puisque des échantillons peuvent être prélevés à la fin de chaque expérience, seules les valeurs de K calculées sont des valeurs moyennes dans l'intervalle C [illegible] 0 à C [illegible] C_t. Ainsi il n'y a aucune différence significative entre les valeurs de K obtenues après 10 mn ou après 20 mn. Les résultats sont résumés dans les tableaux II-VI.

TABLEAU II

Résultats expérimentaux pour le système plomb-mercure

Expérience	Temp. °C	Tours t/mn	Nombre de Reynolds × 10^{-3}	Temps mn	Concentration g %	K cm/s × 10^4
—	—	—	—	—	—	—
Pb 23	30	100	28,6	10	0,138	4,11
24	—	200	57,6	—	0,233	7,14
26	—	350	100,1	—	0,312	9,80
22	—	500	143,0	—	0,343	10,89
32	—	—	—	—	0,275	8,54
34	—	—	—	15	0,490	10,90
35	—	—	—	20	0,526	9,88
20	—	700	200,2	10	0,341	10,81
38	—	—	—	—	0,431	14,08
36	—	1 000	286,0	—	0,442	14,50
39	—	—	—	15	0,618	14,41
28	—	1 500	429,0	10	0,742	27,29
33	—	—	—	—	0,670	23,92
30	—	2 300	657,8	—	0,844	32,48
37	—	—	—	—	0,805	30,43
43	40	200	58,8	—	0,291	7,19
47	—	350	102,9	—	0,320	8,00
45	—	600	176,4	—	0,503	13,19
46	—	1 000	294,0	—	0,682	18,82
49	—	1 500	440,1	—	0,900	20,63
44	—	2 300	676,2	—	1,107	35,31

TABLEAU III

Résultats expérimentaux pour le système étain-mercure

Expérience	Temp. °C	Tours t/mn	Nombre de Reynolds × 10^{-3}	Temps mn	Concentration g %	K cm/s × 10^4
—	—	—	—	—	—	—
Sn/60	30	100	28,6	10	0,124	8,23
66	—	150	42,9	—	0,125	8,27
61	—	200	57,2	—	0,120	7,91
67	—	250	71,5	—	0,141	9,46
62	—	300	85,8	—	0,144	9,68
63	—	400	114,4	—	0,157	10,62
69	—	450	128,7	—	0,157	10,62
64	—	500	143,0	—	0,192	13,35
77	—	—	—	15	0,249	12,04
78	—	—	—	20	0,289	10,82
70	—	550	157,3	10	0,187	12,95
71	—	600	172,6	—	0,224	15,95
72	—	700	200,2	—	0,217	15,37
73	—	1 000	286,0	—	0,233	16,71
81	—	—	—	15	0,334	17,34
82	—	—	—	20	0,380	15,78
74	—	1 500	429,0	10	0,361	28,69
79	—	2 300	657,8	10	0,402	33,37
80	—	—	—	—	0,380	30,89
83	40	200	58,8	—	0,209	11,63
84	—	350	102,9	—	0,248	14,15
85	—	600	176,4	—	0,285	16,52
86	—	1 000	294,0	—	0,393	24,49
87	—	1 500	440,1	—	0,369	22,67
88	—	2 300	676,2	—	0,493	33,04

TABLEAU IV

Résultats expérimentaux pour le système zinc-mercure

Expérience	Temp. °C	Tours t/mn	Nombre de Reynolds × 10^{-3}	Temps mn	Concentration g %	K cm/s × 10^4
—	—	—	—	—	—	—
Zn/6	30	100	38,6	10	0,303	7,06
10	—	200	57,2	—	0,325	7,60
12	—	350	100,1	—	0,320	7,51
14	—	—	—	—	0,365	8,63
8	—	500	143,0	—	0,384	9,28
11	—	1 000	286,0	—	0,550	13,63
16	—	—	—	15	0,791	13,95
17	—	—	—	20	0,765	10,06

TABLEAU IV (*suite*).

Résultats expérimentaux pour le système zinc-mercure

Expérience	Temp. °C	Tours t/mn	Nombre de Reynolds $\times 10^{-3}$	Temps mn	Concentration g %	K cm/s $\times 10^4$
9	30	1 500	429,0	10	0,590	14,78
15	—	2 300	657,8	—	0,701	18,05
18	40	200	58,8	10	0,336	6,51
20	—	—	—	—	0,461	9,15
21	—	350	102,9	—	0,470	9,37
24	—	600	176,4	—	0,560	11,38
23	—	1 000	294,0	—	0,802	17,12
22	—	1 500	440,1	—	0,858	18,64
19	—	2 300	676,2	—	0,922	20,29

TABLEAU V

Résultats expérimentaux pour le système acide benzoïque-eau

Expérience	Temp. °C	Tours t/mn	Nombre de Reynolds $\times 10^{-3}$	Temps mn	Concentration g/l	K cm/s $\times 10^4$
B/4	30	100	3,91	10	0,35	4,3
29	—	—	—	—	0,38	4,7
80	—	—	—	15	0,42	3,5
81	—	—	—	20	0,72	4,7
5	—	150	5,87	10	0,39	4,9
6	—	200	7,82	—	0,42	5,3
3	—	350	13,69	—	0,54	6,9
14	—	500	19,55	—	0,76	9,9
32	—	—	—	15	1,04	9,5
33	—	—	—	20	1,28	9,1
13	—	700	27,37	10	0,82	10,8
1	—	1 000	39,10	—	1,14	15,8
18	—	—	—	—	1,15	16,0
23	—	—	—	—	1,04	14,2
12	—	1 500	58,65	—	1,21	17,0
2	—	2 000	78,20	—	1,28	18,1
39	—	—	—	15	1,86	19,5
38	—	—	—	20	2,09	17,2
24	—	2 800	109,48	10	1,62	24,3
28	—	—	—	—	1,46	21,3
35	—	3 100	132,94	—	1,82	28,4
36	—	4 000	156,40	—	2,19	36,8
37	—	—	—	—	1,95	31,2
42	40	200	9,52	—	0,83	7,5
53	—	—	—	—	0,80	7,2
44	—	350	10,66	—	1,19	11,1
43	—	500	23,80	—	1,27	11,9
55	—	—	—	—	1,32	12,4
40	—	1 000	47,60	—	1,68	16,4
45	—	1 500	71,40	—	1,75	17,2
52	—	—	—	—	2,00	20,3
51	—	2 000	95,20	—	2,60	26,4

TABLEAU VI

Résultats expérimentaux pour le système acide benzoïque-solution de saccharose

Expérience	Temp. °C	Tours t/mn	Nombre de Reynolds $\times 10^{-3}$	Temps mn	Concentration g/l	K cm/s $\times 10^4$
BS 22	30	200	1,28	20	0,24	1,74
21	—	350	2,25	—	0,30	2,20
12	—	500	3,21	—	0,32	2,33
13	—	700	4,49	—	0,46	3,42
23	—	1 000	6,42	—	0,60	4,55
17	—	1 500	9,63	—	0,73	5,69
20	—	2 000	12,84	—	0,85	6,76
10	40	200	1,95	—	0,40	2,27
9	—	350	3,41	—	0,54	3,12
11	—	500	4,87	—	0,59	3,40
6	—	700	6,81	—	0,77	4,57
3	—	1 000	9,73	10	0,59	6,98
4	—	1 500	14,60	20	1,31	8,40
5	—	2 000	19,46	—	1,71	11,61

Dans l'évaluation de l'influence du coefficient de transfert de diffusion sur la vitesse d'agitation, k_d est en général exprimé comme une fonction des cinq paramètres affectants l'hydrodynamique du système. Ce sont la viscosité η, la densité ρ, la diffusivité D, où ν est la viscosité cinématique (η/ρ) et (LU/ν) et (V/D) sont respectivement des groupes de REYNOLDS et de SCHMIDT. Il a été trouvé (4) que dans la plupart des cas une telle fonction peut être représentée approximativement par : $(k_d, L/\nu) = \text{Const. } Re^a. Sc^b$.

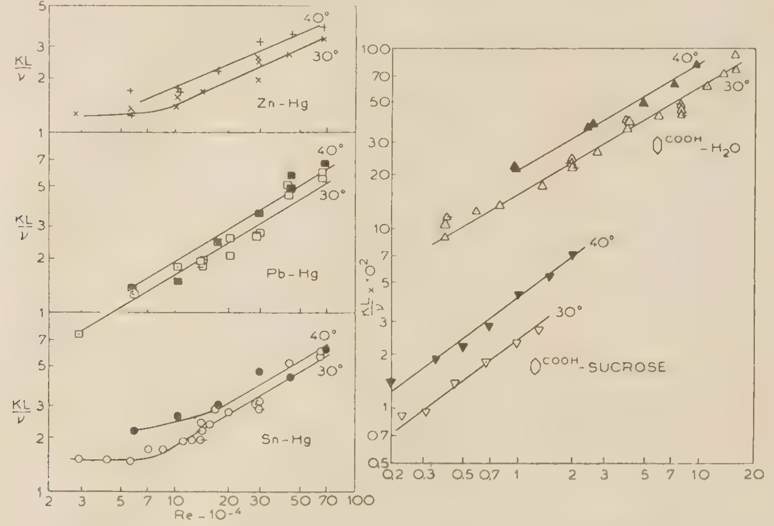


Fig. 1. — Variation du coefficient de transfert de masse (exprimé par (KL/V) en fonction du nombre de REYNOLDS.

une « longueur caractéristique » L prise comme étant la largeur de l'anneau, une « vitesse caractéristique » U, celle-ci étant prise comme étant la vitesse périphérique de la surface interne de la cellule rotative. Il est usuel d'exprimer la relation entre k_D et ces paramètres par une équation sans dimensions du type :

$$(k_D L/\nu = f[LU/\nu), (V/D)]$$

Puisque dans la plupart des études de dissolution k_d est égal à K, les constantes des vitesses observées sont mises sous la forme (KL/ν) en regard des nombres de REYNOLDS, en coordonnées logarithmiques, pour chaque système étudié (fig. 1). Si k_d et K sont égaux des points linéairement distribués de pente « a » doivent être obtenus puisque le groupe de SCHMIDT est une constante dans chaque

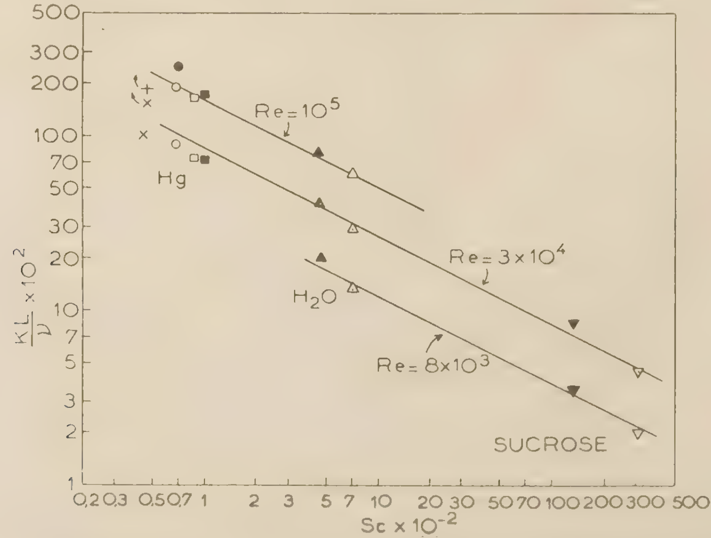


Fig. 2. — Variation de KL/V avec le groupe de SCHMIDT à nombre de REYNOLDS égaux.

système. En vérité, on obtient une telle série de points de pente 0,60 ± 0,05 pour l'étain-mercure, le plomb-mercure et l'acide benzoïque-eau ; 0,45 pour le zinc-mercure, et 0,75 pour l'acide benzoïque-solution de saccharose. Les graphiques pour l'étain et le zinc s'aplatissent pour des nombres de REYNOLDS peu élevés. Ceci est probablement dû à une plus grande contribution des courants de convection à ces vitesses d'agitation ; des différences de densité plus grandes existent dans ces deux systèmes, que dans les autres.

Les exposants *b* des groupes de SCHMIDT sont obtenus en représentant en coordonnées logarithmiques (KL/ν), et les groupes de SCHMIDT en se servant du nombre de REYNOLDS comme paramètre. Les données sont bien représentées par une droite de pente 0,50 qui couvre trois ordres de grandeur des groupes de SCHMIDT. Finalement, toutes les données sont représentées graphiquement sous la forme : KL/ν. S_c 0,50 et le nombre de REYNOLDS, en coordonnées logarithmiques (fig. 3). La ligne continue représente l'équation : $(KL/\nu)\, S_c\, 0{,}50 = 0{,}018\, R_e\, 0{,}60$.

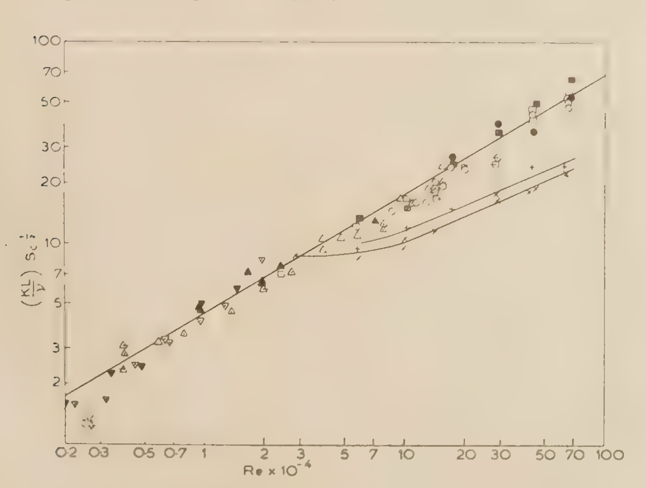


Fig. 3. — Relation entre le transfert de masse KL/V Sc. 1/2 et le nombre de REYNOLDS.

On peut voir que les données pour le zinc sont loin de se conformer à l'équation générale et, contrairement aux autres systèmes, dépendent de la température. Puisque l'exposant de REYNOLDS pour le système acide benzoïque-saccharose est plus grand que 0,60, la courbe pour ce système diffère de celle de la relation d'un angle aigu. La raison en est à peu près certainement que l'expression de la fonction est une approximation moins valide pour les groupes de nombre de REYNOLDS très élevés utilisés dans ce système 13,200 et 31,200, que les valeurs plus petites obtenues dans l'eau et le mercure, c'est-à-dire 47-708.

Discussion.

La corrélation entre les données relatives au système étain-mercure et au système plomb-mercure, et les données relatives à l'acide benzoïque-eau montre comme conclusion évidente que les vitesses de dissolution de l'étain et du plomb dans le mercure sont, dans les limites des turbulences étudiées, un transport contrôlé. D'autre part, pour le zinc, la divergence croissante de l'équation avec l'augmentation du nombre de REYNOLDS est une preuve que la dissolution de ce métal est en partie contrôlée par un processus chimique. Ceci est appuyé par l'étude du comportement d'un cristal unique de zinc, pendant sa dissolution.

Pour évaluer la constante de la vitesse moyenne de la réaction chimique zinc-mercure, la moyenne ayant été faite pour toutes les faces cristallographiques, on a construit une courbe avec comme coordonnées :

$$\frac{(\gamma_{sat} C_{sat} - \gamma_t C_t)}{(C_{sat} - C_t)} \cdot \frac{1}{K}$$

et γ_t / kd : voir équation (1).

Les valeurs de C_t sont calculées à partir des équations (1) et (3) et les valeurs correspondantes de γ^*_t sont obtenues à partir des données de BENJAMIN (5). Quoique l'on utilise des valeurs moyennes de K, l'erreur qui en résulte est moins grande que 2 %.

Des droites de pente égales à 1 sont tracées à travers les points (fig. 4) en augmentant un peu les

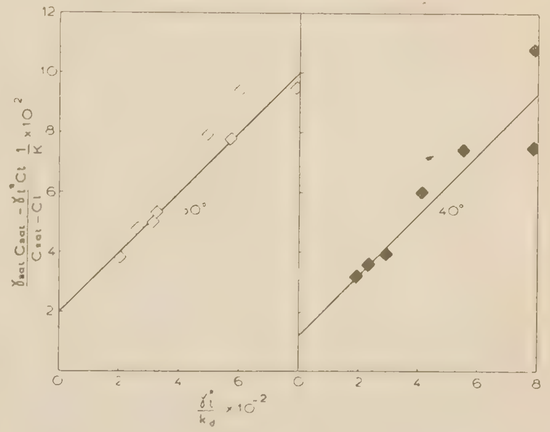


Fig. 4. — Détermination de la vitesse moyenne de dissolution chimique pour le système Zinc-Mercure.

faibles valeurs de l'ordonnée, c'est-à-dire les valeurs élevées de K, puisque l'on a trouvé en pratique que la contamination de surface donnait des résultats un peu plus faibles que les valeurs réelles. De leur intersection on obtient $\frac{1}{k_c}$ donc k_c. Les valeurs de k_c

à 30° et 40 °C sont respectivement $5{,}0 \times 10^{-4}$ cm/sc et $8{,}3 \times 10^{-4}$ cm/sec; les deux étant les valeurs moyennes sur toutes les faces du cristal. L'énergie d'activation correspondante est environ 10 kcal/mol.

Wallace a montré que le zinc et le cadmium présentent un grand nombre de propriétés « anormales » en comparaison avec les autres métaux (6). Ceci est interprété comme une indication que les valences du métal sont inhabituelles, c'est-à-dire que les covalences comprenant des hybrides orbitaux existent dans le plan de base. De telles propriétés pourraient expliquer aussi bien les comportements différents de ces métaux quand on les compare au plomb et à l'étain, que les différences de vitesse de dissolution des différentes faces cristallographiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. T. Taylor. — *Phil-Trans. Roy. Soc.* (London), 1923, **233**, 289; *Proc. Roy. Soc.* (London), 1953, **A 151**, 494.
(2) M. Eisenberg, C. W. Tobias et C. R. Wilke. — « Mass Transfer », *Chem. Eng. Progress.* Symposium Series, n° 16, 1955, **51**, 1.
(3) M. Yamamoto et J. Watsabé. — *Sci. Rep. Tohoku Univ. Japon*, 1955, **7 A**, 262.
(4) Voir L. L. Bircumshaw et A. C. Riddiford. — *Quart. Rev. London*, 1952, **6**, 157.
(5) Nous remerçions le Dr L. Benjamin pour ces résultats non publiés.
(6) W. E. Wallace. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2281.

MESURE DE DIFFUSION DES MOLÉCULES DANS L'EAU

par C. ROSSI, E. BIANCHI et A. ROSSI

(Istituto di Chimica Industriale, Universita di Genova)

SOMMAIRE

Les auteurs ont effectué des mesures sur les constantes de diffusion des molécules organiques (alcools, acides, etc.) dans l'eau ; ils ont trouvé que le rayon équivalent, calculé d'après la relation d'EINSTEIN-STOKES, est égal au rayon de giration de la molécule, calculé par voie géométrique ou statistique. Les mêmes résultats ont été obtenus avec des grosses molécules (bas polymères) de polyoxyéthylèneglycols. Tous ces faits permettent de prévoir que les mesures de diffusion peuvent être employées pour tirer des indications sur les dimensions et l'état des molécules en solution, qu'elles soient petites ou qu'elles soient grosses.

Les mesures de diffusion de molécules en solution n'ont presque jamais été utilisées dans le but de déterminer leurs dimensions. Parmi les études effectuées dans ce sens, nous pouvons rappeler celles de R. O. ERZOG et de H. KUDAR [1], qui ont confronté les dimensions calculées par la diffusion avec celles déduites des volumes spécifiques. On peut dire qu'aujourd'hui ces travaux ont été dépassés, non seulement pour la méthode expérimentale, mais aussi par notre connaissance sur les structures moléculaires : par exemple, ces auteurs considéraient les hydrocarbures et quelques autres polymères linéaires comme des bâtonnets rigides, ce qu'il n'est plus possible d'admettre aujourd'hui. D'autres études, tendant toujours à établir des relations entre le coefficient de diffusion et les dimensions moléculaires, ont été effectuées par KUHN [2] sur des hauts polymères. Il a calculé les dimensions des grosses molécules pelotonnées au moyen d'une relation empirique établie par lui.

A part ces travaux de KUHN, l'unique relation entre le coefficient de diffusion et les dimensions moléculaires est celle d'EINSTEIN [3], basée sur la loi classique de STOKES [4], qui définit le frottement d'une particule de rayon r qui se déplace dans un milieu de viscosité η. Comme on sait, cette loi fut déduite pour les particules parfaitement sphériques qui se déplacent dans un milieu continu, ce qui revient à dire que les molécules du solvant doivent être de dimensions négligeables par rapport à celles qui se trouvent dissoutes. Dans la plupart des cas pratiques, ces conditions ne sont presque jamais satisfaites ; les molécules ne peuvent que rarement être considérées comme des sphères régulières. Si l'on suppose que les molécules, sous l'effet du mouvement brownien, peuvent décrire des surfaces de révolution comparables à des ellipsoïdes de révolution plus ou moins réguliers, on n'aura presque jamais affaire à des sphères. En ce qui concerne la continuité du milieu, on peut penser que, dans les solutions aqueuses, les molécules du solvant sont généralement petites par rapport à celles qui se déplacent, quand celles-ci ont un rayon de giration supérieur à quelques Å, parce que le rayon moyen de l'eau peut être considéré d'un Å environ ; mais il est beaucoup plus difficile d'admettre que la condition soit satisfaite pour les autres solvants, comme le benzène, dont les dimensions sont environ trois fois plus grandes.

Il est très probable que la rareté des études dans ce domaine est due en grande partie à l'absence d'une relation hydrodynamique sur la diffusion des molécules de forme irrégulière dans un solvant. Mais nous pensons que, en tout cas, la vitesse de diffusion d'une molécule dans un milieu pourrait donner des informations utiles, aussi bien sur les dimensions que sur la forme et les liaisons de la molécule même. Il nous semble qu'il aurait été utile d'étudier la diffusion de molécules, de dimensions et de structures connues, afin de voir s'il aurait été possible d'établir des relations entre le coefficient de diffusion et les dimensions moléculaires. Comme nous verrons, les mesures expérimentales ont abouti, au moins dans un nombre considérable de cas, à un accord presque parfait entre le rayon moléculaire moyen calculable d'après la loi d'EINSTEIN-STOKES et le rayon de giration de la molécule calculable par les méthodes de la mécanique, basées sur sa structure.

Mesures expérimentales.

Les mesures de coefficient de diffusion ont été effectuées avec un appareil de microélectrophorèse ANTWEILER. La cuvette normale de l'électrophorèse a été remplacée par une autre en quartz, spécialement étudiée pour les mesures de diffusion.

La température a été maintenue constante à 20° ± 0,01 °C. La précision des mesures était d'environ 0,5 %. En réalité, la reproductibilité des valeurs est inférieure à ce chiffre, et en général de 1 à 2 %, parce qu'il intervient aussi d'autres facteurs : pureté des produits, évaporation, etc. A ce sujet, nous avons utilisé des produits fournis par les meilleures firmes de production, et dont nous avons vérifié la pureté à l'aide de mesures d'indice de réfraction, point de fusion ou d'ébullition.

Dans cette première communication, nous rapporterons seulement les mesures faites en solutions aqueuses, et, dans la suivante, celles relatives au benzène. Nous avons choisi ces deux solvants parce que ce sont les deux types les plus communément employés. Les résultats dans les deux cas sont très différents, comme l'on peut s'y attendre d'après la différence de leurs dimensions moléculaires.

Dans le but que nous nous étions fixé, nous avons préféré recourir à des molécules organiques comme les alcools, les acides, les amines et une série de polyoxyéthylènes. Nous avons exclu cependant tous les sels et tous les ions inorganiques. Il faut relever, au passage, qu'il existe beaucoup de molécules de petites dimensions solubles dans l'eau, alors que les molécules de grandes dimensions, solubles dans l'eau, sont très rares. Ce fait a notablement limité nos possibilités de recherches. Pour les acides, nous avons dû nous limiter aux valérianique et glutarique, pour les alcools au *n*-butylique. Les sucres et les polyoxydes en général sont les objets de nos études actuelles, mais ils ne sont pas adaptés à ces expériences préliminaires à cause de leur forme complexe et de la difficulté qu'il y a à calculer par voie mathématique le rayon de giration. En revanche, une série de polyoxyéthylènes, d'un haut degré de pureté, que nous avons nous-mêmes préparés, s'est prêtée à des mesures sur des molécules avec une chaîne de plus de vingt liaisons. En raison de leur nature linéaire, ces molécules peuvent donner des indications très intéressantes, susceptibles d'être utilisées pour des études sur les macro-molécules. Aussi, pour les alcools et les acides, nous avons limité nos recherches aux composés à chaîne normale sans ramification, et ceci pour deux raisons : en premier lieu, pour la raison sus-mentionnée, il était intéressant d'étudier le comportement d'une chaîne allongée, et, en second lieu, étant donné leur forme simple et régulière, le calcul du volume est plus aisé.

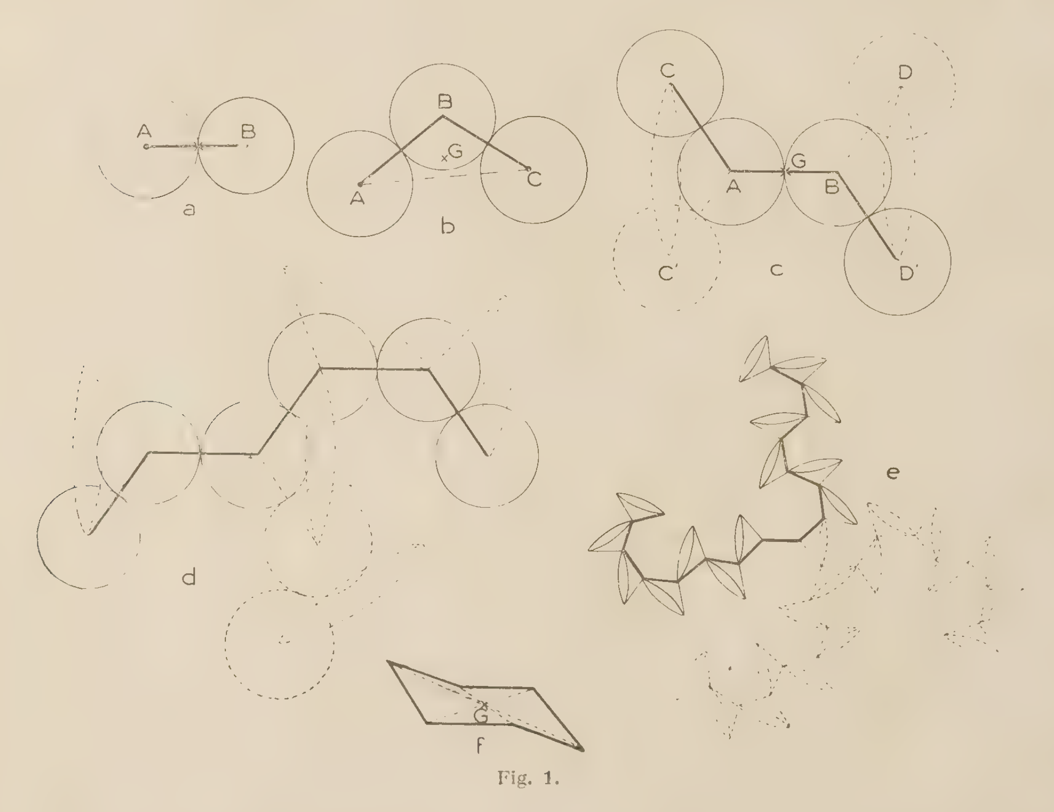


Fig. 1.

Au sujet de ces calculs, notons qu'il s'agissait d'établir les mesures moléculaires qui devaient être prises en considération pour les confronter avec les

valeurs des dimensions calculées selon la loi d'EINSTEIN-STOKES :

$$R = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (1)$$

où R représente le rayon d'une sphère équivalente à celle d'une particule qui dans un milieu de viscosité η se déplace avec une constante de diffusion D.

Il nous semble que, pour exprimer ce « rayon-équivalent », la meilleure grandeur d'approche serait celle qu'en mécanique on désigne sous le nom de « rayon de giration » ; ce rayon représente le carré moyen des distances entre le centre de gravité de la molécule et tous les points où sont concentrées les masses atomiques. Le calcul d'un tel rayon est simple dans le cas des molécules planes, mais peut devenir difficile si les molécules ont une structure spéciale ou, en tout cas, complexe. Pour cette raison, nous nous sommes limités d'abord à l'étude des molécules pour lesquelles la structure et les calculs étaient certains.

Dans le cas des molécules linéaires, dont les liaisons peuvent tourner librement, des formules existent déjà, qui donnent le rayon de giration et ont été étudiées et appliquées aux macro-molécules. La généralisation de ces calculs aux petites molécules a été rendue possible en s'appuyant sur des principes de mécanique et de géométrie élémentaires. Le détail de ces calculs fera l'objet d'une autre communication. Nous nous limiterons ici à donner un résumé synthétique. Dans la figure 1, on a reporté, d'une manière très schématique, quelques modèles moléculaires : le dessin *a* se réfère à une molécule avec une seule liaison, par exemple, le méthanol (en omettant la position des protons), dont le centre de gravité se trouve à peu près au milieu de la jonction des deux centres. Le dessin *b* représente une molécule avec deux liaisons qui forment entre elles un angle de 109°5 ; ces molécules doivent être considérées comme rigides. Lorsque trois liaisons entrent en jeu, la molécule devient articulée et ses dimensions doivent être déterminées statistiquement. En fait, en considérant comme fixe la distance entre les deux atomes centraux A et B, les deux atomes externes C et D, bien que formant avec cette liaison un angle constant de 109°5, décrivent deux cônes de révolution qui peuvent déplacer notablement le centre de gravité G. Les choses deviennent de plus en plus compliquées à mesure qu'augmente le nombre des liaisons, c'est-à-dire le nombre des cônes de révolution, comme l'on voit schématiquement dans les dessins *d* et *e* ; le dessin *f* se réfère à une molécule cyclique avec des liaisons congelées comme dans le dioxane, dont le rayon de giration peut être déterminé géométriquement.

Pour les calculs du rayon moyen de giration, dans le cas des molécules articulées, nous avons employé la méthode d'EYRING ([5]), qui donne la

TABLEAU I

Substance	Formule	D.10⁷ en cm²/s	R_D en A	R_g en A	R_t en A
Acides					
Acétique	CH_3COOH	101,2	2,12	1,11	2,06
Propionique	CH_3CH_2COOH	89,8	2,39	1,39	2,35
Butyrique	$CH_3(CH_2)_2COOH$	82,4	2,61	1,62	2,58
Valérianique	$CH_3(CH_2)_3COOH$	76,7	2,80	1,84	2,79
Succinique	$HOOC(CH_2)_2COOH$	76,6	2,81	1,86	2,81
Glutarique	$HOOC(CH_2)_3COOH$	71,5	3,01	2,06	3,01
Alcools					
Méthylique	CH_3OH	127,9	1,68	0,71	1,66
Ethylique	CH_3CH_2OH	87,1	2,08	1,06	2,02
n-Propylique	$CH_3(CH_2)_2OH$			1,35	2,30
n-Butylique	$CH_3(CH_2)_3OH$	84,9	2,53	1,60	2,55
Ethyltétraoxyéthylénique	$CH_3CH_2(OCH_2CH_2)_4OH$	58,8	3,65	2,70	3,65
Ethylpentaoxyéthylénique	$CH_3CH_2(OCH_2CH_2)_5OH$	52,0	4,13	3,07	4,02
Glycol éthylénique	$HOCH_2CH_2OH$	99,2	2,17	1,30	2,25
Dioxyéthylèneglycol	$H(OCH_2CH_2)_2OH$	77,0	2,79	1,90	2,85
Trioxyéthylèneglycol	$H(OCH_2CH_2)_3OH$	64,1	3,35	2,43	3,38
Tétraoxyéthylèneglycol	$H(OCH_2CH_2)_4OH$	56,1	3,83	2,83	3,78
Pentaoxyéthylèneglycol	$H(OCH_2CH_2)_5OH$	50,7	4,24	3,19	4,14
Hexaoxyéthylèneglycol	$H(OCH_2CH_2)_6OH$	46,6	4,61	3,50	4,45
Heptaoxyéthylèneglycol	$H(OCH_2CH_2)_7OH$	43,5	4,94	3,79	4,74
Composés divers					
Ether éthylique	$(CH_3CH_2)_2O$	87,8	2,45	1,49	2,44
Acétone	CH_3COCH_3	112,7	1,98	1,10	2,05
Glycocolle	H_2NCH_2COOH	91,4	2,35	1,37	2,32
Dioxane	$(CH_2CH_2O)_2$	94,7	2,27		2,34

distance maximum, d'un bout à l'autre (end to end) des molécules.

$$h^2 = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \qquad (2)$$

et de là nous passons au rayon de giration (6)

$$\bar{s}^2 = \frac{1}{n} \sum_i \bar{s}_i^2 = \frac{\bar{h}^2}{6} \qquad (3)$$

Ces formules se réfèrent à des valeurs de n très grandes et ne peuvent être considérées comme valables que si n est supérieur à 7 ou à 8. Nous ne croyons pas nécessaire de rapporter ici les calculs effectués pour les molécules plus petites, d'autant plus qu'il faut souvent changer la méthode selon la configuration moléculaire. Nous profitons de l'occasion pour remercier notre collègue et ami le professeur A. Borsellino, qui a contribué remarquablement à la mise au point de ces calculs.

Dans le tableau I, nous avons reporté quelques données relatives à des alcools, acides, et quelques autres composés, dont la structure et le rayon de giration étaient facilement calculables. Dans la troisième colonne sont indiqués les coefficients de diffusion, dans la quatrième, les rayons équivalents R_D, calculés au moyen de la formule (1), dans la cinquième se trouvent les rayons de giration R_s, calculés comme nous l'avons dit. Dans le diagramme de la figure 2, nous avons porté en abscisses les valeurs de R_s, théoriques, et en ordonnées, les valeurs R_D, mesurées par la diffusion.

Comme on voit, tous les points expérimentaux se trouvent presque parfaitement alignés sur une droite à 45° qui rencontre l'axe de l'ordonnée à 0,95 unité Å. Cela veut dire que la valeur du rayon de giration et celle du rayon équivalent diffèrent de ce nombre et que, si on augmente le rayon de giration de 0,95 Å, l'on a exactement le rayon équivalent. La signification d'une telle différence est aisément compréhensible : le rayon de giration, comme nous l'avons calculé et reporté dans la quatrième colonne du tableau, se réfère à la distance entre le centre de gravité de la molécule et les centres des atomes ; à une telle distance on doit alors ajouter la sphère d'action des groupes atomiques, qui composent la chaîne et particulièrement celles qui sont en fin de chaîne. Selon Pauling (7) le rayon d'action du carbone, dans les molécules à l'état cristallin, est de 0,77 Å environ, celui de l'oxygène un peu inférieur, c'est-à-dire de 0,66 Å, et celui de l'hydrogène de 0,3 Å environ. Toutes les molécules que nous avons considérées sont composées de groupes : $= CH_2$, $— CH_3$ et — OH, très semblables entre eux, tant par le poids que pour les dimensions, et la valeur moyenne du rayon d'action de 0,95 Å, que nous avons trouvée est tout à fait acceptable, au moins comme ordre de grandeur. Il faut aussi mettre en évidence que ces mesures sont les premières effectuées sur les molécules en solution, et que la valeur ainsi trouvée est la seule à avoir été calculée par une mesure directe.

Dans le diagramme de la figure 2, les mesures, comme on voit, se limitent à des molécules de dimensions peu supérieures à 3 Å ; en effet, il est difficile de trouver des molécules plus grandes, ayant une structure assez simple pour permettre un calcul

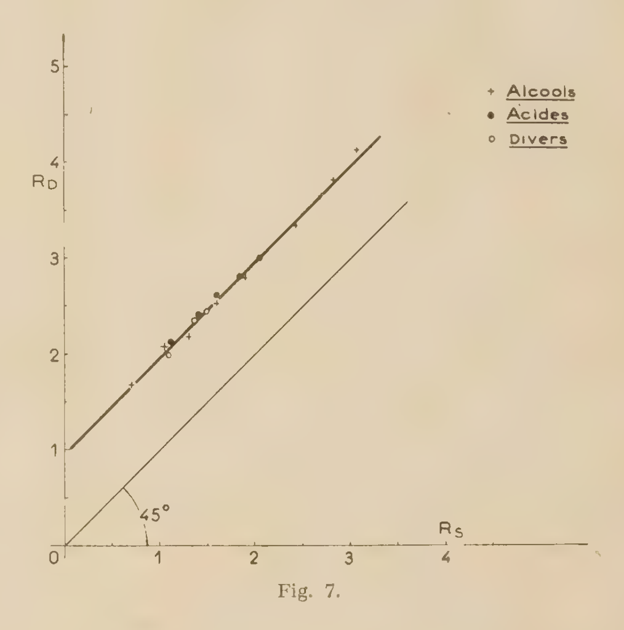


Fig. 7.

facile du rayon de giration et étant en même temps solubles dans l'eau. En ce qui concerne les sucres, comme déjà indiqué, nous en traiterons par ailleurs, mais nous pouvons dire déjà que, pour eux aussi, on peut obtenir de très bonnes concordances.

Afin de disposer de molécules de dimensions supérieures, dont le rayon de giration soit facilement calculable par les méthodes statistiques sus-énoncées, nous avons pris en considération une série de polyoxyéthylènes, qui pouvaient être préparés et fractionnés avec des méthodes très précises. Les polymères de 1 à 7, c'est-à-dire de l'éthylène-glycol jusqu'à l'heptaoxyéthylèneglycol, ont été obtenus à l'état très pur par distillation et rectification : nous sommes arrivés ainsi à des dimensions de 5 Å environ.

Pour ces molécules, les dimensions pouvaient être déterminées aussi d'une façon très précise avec la formule statistique d'Eyring. Nous n'avons pu obtenir des molécules de plus grande dimension, car la rectification par distillation n'était plus possible à cause de l'élévation de plus en plus grande des points d'ébullition. Nous avons alors préparé des polymères en les fractionnant ensuite soigneusement : le poids moléculaire de telles fractions variait entre

1 000 et 2 000, avec un nombre de liaisons compris entre 90 et 150, d'après des déterminations cryoscopiques. Ces molécules atteignent des dimensions d'environ 10 Å.

gonflement, et par conséquent la correction, pourrait être éliminée en effectuant les mesures à des températures dénommées « théta » ou dans des solvants particuliers, où la substance est peu soluble. Dans le cas des polyoxyéthylènes, nous avons trouvé, pour le coefficient, une valeur de

TABLEAU II

Substance	Nombre de liaisons n	$D.10^7$ en Å	R_D en Å	R_S en Å	A	R_l
Glycol éthylénique	3	99,2	2,17	2,25	«	2,25
Dioxyéthylèneglycol	6	77,0	2,79	2,85	«	2,85
Trioxyéthylèneglycol	9	64,1	3,35	3,38	«	3,38
Alcool éthyltetraoxyéthylénique	11	58,8	3,65	3,65	«	3,65
Tetraoxyéthylèneglycol	12	56,1	3,83	3,78	1 018	3,84
Alcool éthylpentaoxyéthylénique	14	52,0	4,13	4,02	1 019	4,09
Pentaoxyéthylèneglycol	15	50,7	4,24	4,14	1 020	4,23
Hexaoxyéthylèneglycol	18	46,6	4,61	4,45	1 021	4,55
Heptaoxyéthylèneglycol	21	43,5	4,94	4,74	1 022	4,85
Fraction 1	96	23,6	9,1	9,20	1 031	9,45
Fraction 2	100	22,6	9,5	9,38	1 032	9,67
Fraction 3	120	19,7	10,9	10,18	1 033	10,57
Fraction 4	123	20,1	10,7	10,35	1 033	10,69

Dans le tableau 2, on a reporté les valeurs du coefficient de diffusion D, les valeurs de R_D et celles de R_S calculées par voie statistique. Comme l'on voit, l'accord est excellent jusqu'à environ 3 ou 4 Å ; au delà, les résultats expérimentaux sont généralement supérieurs à ceux calculés par voie théorique. Cette différence est facilement explicable, si l'on pense que les mesures sont effectuées dans un bon solvant et qu'un certain gonflement est inévitable. Ce gonflement est proportionnel à la quatrième puissance du nombre des liaisons n, ce que l'on déduit graphiquement de la formule qui donne le coefficient de gonflement α calculé par FLORY [8] (mais nous nous réservons de revenir sur cet argument) et se manifeste seulement quand n est très grand, alors qu'il est tout à fait négligeable pour des valeurs de n inférieures à 10 unités environ ; dans ce cas, les corrections à apporter rentrent dans le degré d'approximation des valeurs expérimentales. L'influence du

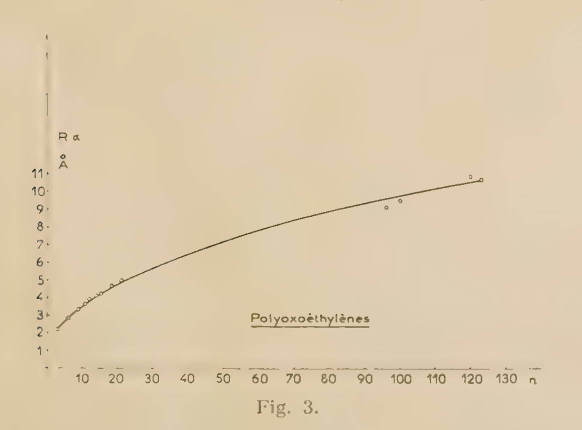


Fig. 3.

$$\alpha = 1 + 0{,}01\, n^{1/4}$$

Dans la 5e colonne du tableau, on a reporté ces valeurs de correction à partir du terme $n = 12$, et, dans la dernière colonne, sont reportées les valeurs de R_l ainsi corrigées. Sur la figure 3 on a tracé la courbe de ces valeurs et celles déduites des expériences de diffusion.

Observations et conclusions.

Ces mesures de diffusion, qui furent commencées dans le but de trouver des relations entre le coefficient de diffusion et les dimensions moléculaires, ont effectivement conduit à des résultats qui dépassent la prévision ; il a été démontré que, dans un nombre considérable de cas, et plus généralement pour les molécules articulées, la relation d'EINSTEIN-STOKES permet de mesurer avec une précision appréciable le rayon de giration des molécules qui se déplacent dans l'eau. Une telle coïncidence peut, à première vue, laisser planer quelques doutes, étant donné que la forme des molécules et la manière dont nous pouvons penser qu'elles se déplacent dans un milieu de particules de dimensions peu différentes, sont assez éloignées des conditions établies par STOKES pour énoncer sa loi sur le frottement ; mais, en raison de la bonne concordance entre les mesures calculées par la diffusion et celles calculées théoriquement, nous pensons qu'il est permis de déduire que la formule de STOKES peut réellement être utilisée pour des mesures directes des dimensions de

molécules en solution aqueuse et que la concordance des résultats peut être attribuée au fait qu'il s'agit de phénomènes à caractère statistique et que les mesures que nous effectuons, lorsque nous déterminons le coefficient D, sont la résultante de milliards de déplacements élémentaires ; la formule de STOKES nous traduit justement *la valeur moyenne* de ces déplacements. L'étude hydrodynamique de la diffusion de molécules dans un solvant serait certainement d'un grand intérêt et pourrait être encouragée par les résultats déjà obtenus ; elle dépasserait cependant le cadre des recherches que nous nous sommes assignées.

Nous tenons à mettre en évidence le fait que cette méthode permet, peut-être pour la première fois, de déterminer avec une exactitude appréciable *les dimensions des molécules à l'état dissous ;* avec des appareils plus précis que ceux dont nous disposons actuellement, et dont la réalisation est possible, cette exactitude pourrait s'approcher à quelques centièmes d'Å. L'intérêt de ce fait est évident si l'on pense que, des dimensions, on peut induire des hypothèses sur la forme, l'association, la structure, etc., sans compter la possibilité d'acquérir des indications sur l'état liquide.

A propos de telles structures nous devons enfin déclarer, avec objectivité, que l'unique anomalie trouvée jusqu'à ce jour se réfère à quelques acides comme l'oxalique, le maléique, le malique qui ont deux carboxyles remarquablement voisins ; pour de telles molécules, on trouve des dimensions notablement inférieures à celles prévues. Nous ne nous référerons pas à ces mesures, car nous n'avons pu encore éclaircir ce fait, mais il est probable qu'il traduit un comportement particulier de ces acides en solution, qui mériterait d'être étudié de plus près. L'emploi de telles mesures de diffusion pourrait s'avérer particulièrement utile pour les polymères dont le poids moléculaire est petit ou moyen, pour lesquels les mesures de pression osmotique sont difficiles et pour lesquels nous ne connaissons pas les constantes de viscosité. Les mesures effectuées sur les polyoxyéthylènes démontrent la réalité de cette possibilité. Il s'agit donc d'une méthode qui peut ouvrir un champ de recherches expérimentales d'un intérêt certain.

Nous voulons ici remercier le « *Conciglio Nazionale delle Ricerche* » (C. N. R.) avec l'aide duquel nous avons eu la possibilité d'effectuer les études que nous venons d'exposer.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. D. ERZOG et H. KUDAR. — *Z. f. Phys. Chemie*, 1934, **A. 267**, 329.
(2) H. KUHN. — *J. Polym. Sci.*, 1952, **9**, 1.
(3) EINSTEIN. — *Ann. der Phys.*, 1905, **17**, 549.
(4) G. G. STOKES. — *Camb. Trans.*, 1851, IX, 8, Papers III, 1.
(5) H. EYRING. — *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 746.
(6) B. H. ZIMM et W. H. STOCKMAYER. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1301.
(7) L. PAULING. — *The Nature of the Chemical Bond*, London, 1945, pp. 190 et suiv.
(8) P. J. FLORY. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 303.

MESURES DE DIFFUSION DANS LE BENZENE

par C. ROSSI, E. BIANCHI et A. ROSSI

(Istituto di Chimica Industriale, Universita di Genova.)

SOMMAIRE

Les auteurs ont fait des mesures sur les constantes de diffusion des molécules dans le benzène. Dans ce cas la loi de EINSTEIN-STOKES n'est pas directement applicable comme pour l'eau. On a trouvé toutefois une relation qui donne la possibilité de calculer le rayon équivalent des molécules. Ces formules, appliquées a un grand nombre de molécules organiques, ainsi qu'à quelques polystyrènes de poids moléculaire bas et moyen, ont donné de très bons résultats.

Les mesures de diffusion des molécules se prêtent très bien à l'étude de quelques cas particuliers de structure moléculaire en solution.

Le mémoire précédent a trait aux mesures de diffusion des molécules organiques dans l'eau et nous avons vu comment, à partir de telles mesures, il était possible de déterminer, avec une bonne exactitude, leurs dimensions, ou encore le rayon de giration de telles molécules, calculable sur la base de principes mécaniques. Ces mesures présentent un certain intérêt, parce qu'elles peuvent donner des indications sur la forme et la structure des molécules.

La contribution apportée par les mesures effectuées dans des solutions aqueuses est cependant limitée par la rareté des molécules organiques solubles dans l'eau ; l'emploi d'autres solvants est donc utile, et permet d'étendre le champ de recherches. L'emploi de méthanol et d'éthanol, doués d'une grande puissance dissolvante sur les molécules organiques, aurait été d'un grand intérêt, mais cet emploi ne nous a pas été possible, vu que notre cuvette de diffusion ne se prêtait pas à l'usage de l'alcool.

En plus des alcools, un dissolvant digne de considération est le benzène, sur lequel nous avons porté notre attention. D'emblée les choses se sont présentées sous un aspect plus compliqué qu'avec l'eau. Les raisons de ces difficultés sont de deux types. L'une est de caractère technique : les mesures dans le benzène sont toujours un peu moins précises et moins facilement reproductibles que celles réalisées dans l'eau, peut-être à cause d'une plus grande sensibilité à la présence des impuretés, de l'humidité, et surtout à cause du fait que la différence d'indice de réfraction entre les molécules qui se déplacent et le benzène est moindre que pour l'eau. Il s'ensuit une diminution dans la sensibilité de la méthode. De telles difficultés peuvent être éliminées en utilisant des appareils mieux adaptés. L'autre difficulté est, au contraire, inhérente à la méthode, c'est-à-dire aux dimensions de la molécule de benzène, notablement supérieure à celles de l'eau et d'un ordre de grandeur égal et parfois supérieur à celle des molécules qui se déplacent. Pour le benzène, contrairement à ce qui a été obtenu avec l'eau, la valeur du rayon de la sphère équivalente, calculée par les mesures de diffusion, est toujours inférieure à celle du rayon de giration, calculé théoriquement. Dans ce cas, il est évident que la loi d'EINSTEIN-STOKES n'est pas directement applicable. En fait, il est évident que de petites molécules qui se déplacent dans un milieu dont les molécules sont de dimensions plus grandes, ne peuvent donner lieu à un mouvement visqueux comme le prévoit la loi de STOKES.

Celà a déjà été souligné par d'autres auteurs, et particulièrement par SUTHERLAND (1), qui avait adopté la correction introduite par BASSET (2) dans le cas d'une sphère dont la surface glisse sur le liquide. La constante de diffusion D devient ainsi.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \cdot \frac{\beta R + 3\eta}{\beta R + 2\eta} \qquad (1)$$

où k est la constante de Boltzmann, η le coefficient de viscosité du milieu, R le rayon de la sphère équivalente, β le coefficient de glissement, dont la valeur, variable selon les cas, peut dépendre de la nature du solvant, ou du soluté. β est une constante empirique qui peut prendre des valeurs variables, allant de zéro quand le glissement est total, à l'infini quand le glissement est nul, ou quand le mouvement visqueux est normal. Dans ce cas, comme on voit dans (1), le coefficient de correction tend vers *un* et prend la valeur de la loi d'EINSTEIN-STOKES. Dans le premier cas, au contraire, le coefficient de correction tend à devenir égal à 3/2 et la constante de diffusion devient

$$D = \frac{kT}{4\pi\eta R} \qquad (2)$$

Les deux valeurs limites de D se différencient donc seulement par le coefficient numérique du dénomi-

nateur qui est 6 dans le cas de la diffusion visqueuse et 4 dans le cas de la diffusion avec glissement complet. De (1) on déduit, pour le rayon R, l'expression

$$R = R_b \cdot \frac{\beta R + 3\eta}{\beta R + 2\eta} \qquad (3)$$

où R_b représente le rayon calculable à partir du coefficient de diffusion sans tenir compte du glissement ; comme nous l'avons dit, il est toujours inférieur au rayon réel. Le terme avec le coefficient β est alors un terme de correction par lequel doit être multipliée cette valeur pour obtenir le résultat juste.

A partir du rapport

$$\frac{R}{R_b} = \frac{\beta R + 3\eta}{\beta R + 2\eta} \qquad (4)$$

où, pour R, on prend le rayon de giration, calculé théoriquement ou par tout autre moyen connu, et pour R_b les valeurs correspondantes déduites de la constante de diffusion, il devrait être possible de calculer le coefficient β, si celui-ci était constant ; malheureusement, ce n'est pas le cas puique β est également une fonction de R. Il est donc nécessaire de recourir à une autre expression empirique où figurent seulement des constantes indépendantes de R. De la relation (4) on déduit que, pour $\beta = 0$, ou dans le cas de glissement maximum, le rapport R/R_b prend la valeur 1,5 et cela devrait être la valeur maximum de ce rapport. Pour des valeurs de β beaucoup plus grandes, le rapport devrait tendre vers un. Lorsqu'on a établi la relation empirique qui donne le rapport entre R (rayon réel) et R_b (rayon déduit de la diffusion) en fonction de R, on peut facilement procéder aux calculs à partir de la valeur expérimentale de R_b.

Pour l'évaluation empirique de cette fonction, nous nous sommes référés à un certain nombre de cas, où les dimensions étaient connues, parce que déjà mesurées par la diffusion dans l'eau, ou parce que déterminées par les méthodes déjà indiquées dans notre note précédente.

Dans les colonnes 3 et 4 des tableaux I, II et III, on a porté les coefficients de diffusion et les rayons équivalents R_b qui en découlent, pour un certain nombre de composés. Dans la colonne 6, on a porté les rayons de giration R_t calculés pour ces mêmes substances. Dans la colonne 5 nous avons porté les rapports entre R_t et R_b. Dans le diagramme de la figure 1 on a porté en ordonnée ces derniers rapports en fonction des valeurs R_t indiquées en abscisse.

TABLEAU I

Hydrocarbures	Nombre de liaisons n	$D \times 10^7$ en cm^2/s	R_b en Å	R_t/R_b	R_t en Å	R_D en Å
Pentane	4	215,4	1,53	1,66	2,65	2,55
Décane	9	142,5	2,33	1,50	3,48	3,50
Tétradécane	13	116,0	2,83	1,43	3,98	4,06
Octodécane	17	96,9	3,40	1,36	4,56	4,64
Eicosane	19	90,8	3,63	1,31	4,79	4,75

TABLEAU II

Alcools	Nombre de liaisons n	$D \times 10^7$ en cm^2/s	R_b en Å	R_t/R_b	R_t en Å	R_D en Å
Méthylique	1	304,0	1,08	1,54	1,66	2,15
Ethylique	2	257,0	1,28	1,58	2,02	2,40
Propylique	3	237,7	1,38	1,67	2,30	2,50
n-Butylique	4	211,5	1,55	1,64	2,55	2,67
n-hexylique	6	178,9	1,84	1,62	2,99	2,97
n-heptylique	7	163,0	2,02	1,57	3,17	3,15
n-octylique	8	150,4	2,19	1,52	3,34	3,33
n-Laurique	12	119,5	2,75	1,43	3,93	3,90
n-Myristique	14	109,8	2,99	1,40	4,18	4,15
n-Cétylique	16	101,0	3,25	1,36	4,42	4,41
n-Stéarique	18	94,8	3,47	1,33	4,65	4,63

TABLEAU III

Esters	Nombre de liaisons n	$D \times 10^7$ en cm^2/s	R_b en Å	R_t/R_b	R_t en Å	R_D en Å
Méthylformiate	2	272,0	1,21	1,63	1,97	2,32
Méthylbutyrate	5	190,0	1,72	1,63	2,80	2,85
Propylbutyrate	7	164,0	2,00	1,59	3,17	3,14
Méthylcaprylate	9	140,0	2,35	1,49	3,50	3,49
Méthylcaprate	11	123,0	2,67	1,42	3,80	3,82

Bien que l'alignement de ces points ne soit pas parfait, il est évident que, pour des valeurs de R_t supérieures à 2,3, ils sont très bien ordonnés sur une

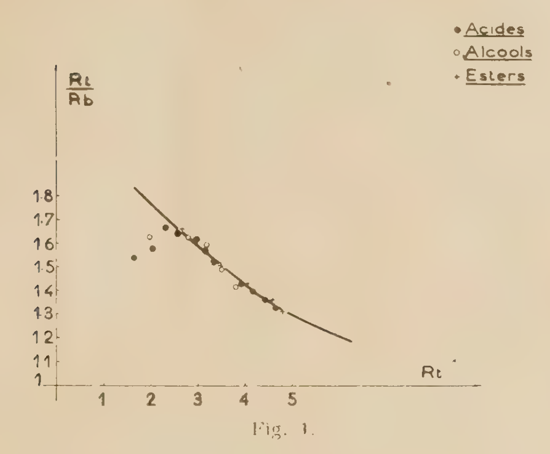


Fig. 1.

courbe. Il faut souligner que l'alignement des points commence pour R_t supérieur à 2,3, ce qui correspond à peu près aux dimensions du benzène. Il semble donc que, lorsque les molécules qui se déplacent ont des dimensions inférieures à celles du milieu, le mouvement visqueux cesse complètement, et que la correction de BASSET aussi ne soit plus valable.

Le glissement maximum devrait donc se trouver pour les molécules de diamètre analogue à celui du benzène c'est-à-dire autour de 2,3 Å, et le rapport R_t/R_b, en ce point, devrait prendre la valeur 1,5. En réalité, à l'abscisse 2,3 correspond la valeur 1,7. La différence n'est pas importante si l'on tient compte qu'elle dépend de trois facteurs : l'origine empirique du coefficient de glissement β, la précision expérimentale de la mesure de R_b et l'origine purement théorique de R_t. Dans l'ensemble, l'accord est donc satisfaisant.

Ayant ainsi défini la courbe expérimentale, nous avons cherché à lui donner une forme simple, qui permettrait un calcul facile de R_D. Nous avons trouvé qu'une formule, s'adaptant très bien à la courbe du diagramme, pouvait s'énoncer comme suit :

$$R_D = R_b\left(1 + \frac{122}{R_D - 1}\right) \tag{6}$$

On voit qu'il ne figure qu'une seule constante dont il est aisé de déduire R_D.

$$R_D = \frac{1}{2}\left\{1 + R_b + [(R_b + 1)^2 + 0.88R_b]^{1/2}\right\} \tag{7}$$

Cette relation a été déduite pour l'intervalle entre 2,3 et 4,7 Å. Par conséquent il est possiqle qu'une étude d'un plus grand intervalle conduise à une relation plus générale. La différence sera en tout cas insignifiante dans les applications et les conclusions de cette communication.

Dans la colonne 7 des tableaux I, II et III sont portées les valeurs de R_D calculées au moyen de (6) ; on voit que l'accord est très bon. Sur les diagrammes des figures 2 et 3 sont portées les courbes théoriques construites avec les rayons de giration, calculés pour les diverses molécules en fonction du nombre de liaisons, et les points expérimentaux calculés au

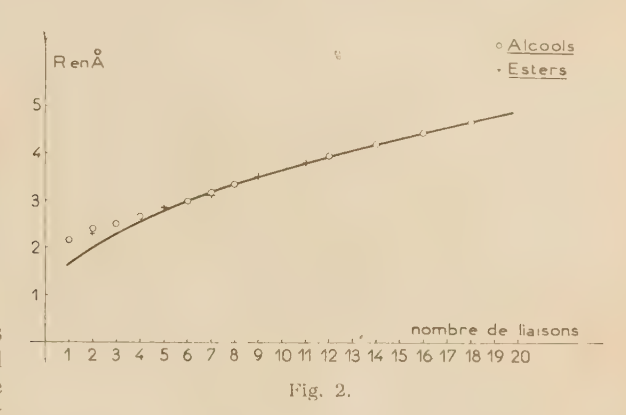


Fig. 2.

moyen de (7). Il nous semble que l'accord entre les deux séries de valeurs (calculées et mesurées) est suffisant pour admettre la possibilité de déterminer aussi les rayons équivalents par les mesures du coef-

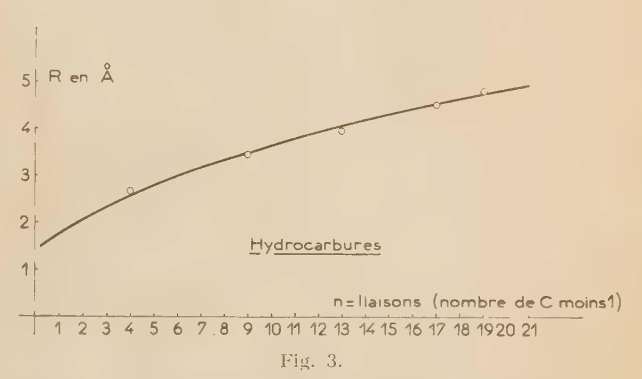


Fig. 3.

ficient de diffusion dans le benzène ; seulement les valeurs correspondant à des rayons plus petits que 2,5, ne sont pas satisfaisantes. Il faudrait ajouter que ces mesures de diffusion peuvent être utilisées pour les polymères et en particulier pour les poids moléculaires bas ou moyens, auxquels il est difficile d'appliquer les méthodes osmotique ou viscométrique.

Dans le cas des polymères solubles dans l'eau, nous avons déjà rapporté, dans la note précédente, des mesures faites avec des polyoxyéthylènes. Pour les mesures dans le benzène, nous avons choisi une

série de polystyrènes à poids moléculaires compris entre 1 000 et 4 000. Le tableau IV est relatif à 5 échantillons fractionnés avec précision et on a porté les valeurs R_D calculées à partir du coefficient de diffusion. Les poids moléculaires ont été déterminés d'une façon très précise par des mesures de viscosité, pour lesquelles on a adopté une constante K, précédemment établie par PEPPER, basée sur des mesures cryoscopiques et valable pour des polymères de poids moléculaire très petit. Cela revient à dire que les poids moléculaires inscrits dans le tableau peuvent être considérés comme déterminés par voie cryoscopique, et par suite comme très précis. Dans les colonnes 6 et 7 sont indiqués le degré de polymérisation et le nombre de liaisons et, dans la colonne 8, les rayons de giration calculés par la méthode d'EYRING [3], augmentés de la sphère d'action des groupes atomiques que nous avons vu être égale à 0,95 A.

TABLEAU IV

Fraction n°	$D \times 10^{-7}$ en cm^2/s	R_D en Å	X10² dl/g	M	P	n	R_t en Å	R_D/R_t	φ_0	R en Å
1	27,9	11,7	3,13	1 320	12,70	25,4	5,50	2,13	89°	11,0
2	27,75	13,0	3,62	1 700	16,35	32,7	6,00	2,19	86°	12,6
3	25,0	14,5	3,94	1 950	18,75	37,5	6,40	2,25	85°	13,5
4	21,1	16,8	4,87	2 800	27,00	54,0	7,45	2,25	85°	16,4
5	17,2	20,3	5,95	3 900	37,50	75,0	8,65	2,35	82°	19,5

La différence entre R_D et R_t n'est pas petite, mais nous devons considérer deux autres facteurs qui n'ont pas été pris en considération dans le calcul de R_t : un de ceux-ci est le facteur de gonflement que nous avons déjà considéré dans la note précédente à propos des polyoxyéthylènes ; le facteur de gonflement, comme nous l'avons vu, est proportionnel à la racine quatrième du nombre des liaisons. Quelques considérations, que nous ne tenons pas à reproduire ici, font prévoir que, dans ce cas, ce coefficient, pourtant appréciable, pourra être considéré comme négligeable dans les calculs que nous avons l'intention d'effectuer maintenant. Le deuxième facteur, au contraire, est plus important ; c'est celui qui est relatif à l'empêchement stérique moyen de la rotation des liaisons dû à la présence des anneaux benzéniques fixés à la chaîne. Dans la formule d'EYRING, toutes les liaisons sont considérées comme en rotation libre, pourvu que l'angle reste maintenu fixe à 109°5. Le cas des liaisons, qui ont un empêchement de rotation, toujours dans le cas de n très grand, a déjà été considéré par BENOIT [4], qui est parvenu à établir cette relation

$$\overline{R_t}^2 = l^2 n \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \cos \overline{\varphi}}{1 - \cos \overline{\varphi}} \qquad (8)$$

où (θ) est l'angle de valence (dans notre cas 109°5), alors que $\overline{\varphi}$ est l'angle moyen dont la liaison peut osciller autour de la position trans. Le facteur qui contient $\cos \varphi$ peut donc être considéré comme un facteur de correction dans le cas de liaisons à rotation gênée et se calcule par le rapport entre la valeur réelle du rayon équivalent et celle calculable par la formule d'EYRING. Ce rapport est rapporté dans la 9e colonne. Il s'avère constant, et, si on avait tenu compte du facteur de gonflement, l'accord aurait encore été meilleur. De ce rapport résulte la possibilité de calculer le cosinus moyen de l'oscillation $\cos \overline{\varphi}$, qui varie entre 66 et 67 ; par cette valeur, il est possible de remonter jusqu'à l'angle maximum d'oscillation que l'on trouve être de ± 86° autour de la position de stabilité maximum, ou d'énergie potentielle minimum. Ceci est une valeur possible et démontre que les liaisons ne peuvent avoir une rotation autre qu'un demi-cercle, les autres positions étant gênées par les noyaux benzéniques reliés à la chaîne. La valeur d'un tel angle a été déterminée une seule fois par ZIMM [5], qui s'est servi d'une fraction de polystyrène, en se basant sur des mesures de viscosité et de pression osmotique. Il avait trouvé une valeur de ± 72°, laquelle, malgré sa divergence avec la nôtre, est pourtant du même ordre de grandeur, et l'accord peut être considéré comme bon, si l'on tient compte de l'origine diverse des échantillons et de la différence de méthode employée pour les mesures.

On peut procéder à une vérification ultérieure des valeurs de R_D en calculant la longueur maximum de la chaîne (distance moyenne entre le début et la fin) au moyen de la formule de FLORY [6].

$$h^3 = \frac{[\eta] M}{\Phi} \qquad (9)$$

où M est le poids moléculaire, $[\eta]$ la viscosité intrinsèque et Φ une constante empirique universelle ; en partant de cette valeur, on peut passer au rayon moyen de giration au moyen de la relation de ZIMM [7], c'est-à-dire en la divisant par $\sqrt{6}$. Dans la dernière colonne du tableau nous avons porté les valeur de R ainsi calculées.

L'accord avec les valeurs de R_D de la 3e colonne est vraiment excellent, surtout si l'on tient compte

de la différence des méthodes de mesure dans les deux cas.

Nous avons étendu l'emploi de telles mesures à une série de polystyrènes de poids moléculaires allant jusqu'à 1 000 000 environ et toujours au moyen de (9). Nous avons constaté que l'angle d'empêchement maximum reste, chez ces hauts polymères, identique à ceux que nous avons calculés par les mesures de diffusion.

Nous voulons ici remercier le « Consiglio Nazionale delle Ricerche » (C. N. R.) avec l'aide duquel nous avons eu la possibilité de conduire ces recherches.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. Sutherland. — *Phil. Mag.*, June 1905, **9**, 6.
(2) G. G. Stokes. — *On the Effect of the Internal Friction of fluids on the Motion of Pendulums*, Camb Trans IX, 1951, **8**, Papers, III, 1 ; et *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1956, **9**, 5.
Basset. — *Hydrodynamics*, II, 271.
(3) H. Eyring. — *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 746.
(4) H. Kuhn. — *J. Chem. phys.*, 1947, **15**, 843.
M. Benoit. — *J. Chim. phys.*, 1947, **44**, 18.
(5) P. Outer, C. J. Carr et B. H. Zimm. — *J. Chem. phys.* 1950, **18**, 830.
(6) P. J. Flory. — *J. Chem. phys.*, 1949, **17**, 303.
(7) B. H. Zimm et Stockmayer. — *J. Chem. phys.*, 1949, **17**, 1301.

DISCUSSION

J. Salvinien. — 1° Pour les solutions aqueuses, les anomalies observées dans le cas des acides à deux carboxyles rapprochés ne sont-elles pas dues à la formation de liaisons hydrogène, soit par chélation soit par association entre deux molécules acides.

2° Staudinger, Sadron, etc., ont étudié statistiquement le pelotonnement de longues molécules telles que celles des polythènes. Ils en ont tiré des conclusions importantes relatives à la viscosité. Dans quelle mesure l'auteur a-t-il comparé ses résultats avec les leurs?

C. Rossi. — 1° L'observation faite par M. Salvinien est juste et en réalité nous avons tout de suite pensé à une liaison hydrogène, mais cela n'est pas suffisant, parce que les valeurs expérimentales que nous avons trouvées avec le cœfficient de diffusion sont trop petites si on les compare à toutes les valeurs que l'on peut calculer. La question demeure en vérité encore ouverte.

2° En réalité, comme on peut le lire dans le mémoire, nous avons confronté les mesures du rayon déduites du cœfficient de diffusion avec le rayon de rotation calculé par la méthode de Benoit, Sadron, etc.

DIFFUSION ET SELF-DIFFUSION DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES DE SACCHAROSE ET DANS LES MÉLANGES $H_2O - D_2O$

par ARTHUR W. ADAMSON et RIYAD IRANI

(*Section de Chimie, Université de Californie du Sud*)

SOMMAIRE

Le coefficient de diffusion mutuelle et les deux coefficients de self-diffusion des solutions aqueuses de saccharose de 0 à 2,5 M ont été mesurés à 25 °C. Les résultats indiquent que la self-diffusion est due, en partie, à des échanges eau-eau et saccharose-saccharose, en plus de l'échange eau-saccharose qui contribue à la fois à la self-diffusion et à la diffusion mutuelle. Des expériences sur le mouvement des particules stables ou marquées ont donné des preuves supplémentaires de la nature « à courte distance » du couplage entre ces trois types de mouvement moléculaire. Les théories actuelles de la diffusion couplée sont brièvement discutées, et nous en suggérons une autre basée sur la théorie des vitesses absolues.

Les coefficients de diffusion de ^{18}O et de l'hydrogène sont donnés à 25 °C pour toute la gamme des mélanges $H_2O - D_2O$. Il est intéressant de signaler que, alors que la diffusion de ^{18}O varie en sens contraire de la viscosité du mélange, celle de l'hydrogène montre un minimum prononcé pour 50 % de D_2O. Ceci est interprété par l'existence de mécanismes distincts pour les mouvements de l'oxygène et de l'hydrogène, avec des phénomènes d'échange différents entre les groupes de molécules d'eau.

Introduction.

La nature des phénomènes de diffusion dans les systèmes liquides a de plus en plus attiré l'attention au cours des dernières années. En fait, dans un système à deux constituants, alors qu'il existe un seul coefficient de diffusion différentiel ou mutuel, il y a deux, et, dans le cas de solutions d'électrolytes 1 : 1, trois coefficients de self-diffusion ; on peut évidemment obtenir beaucoup de renseignements sur la nature des solutions en étudiant leur comportement lors de la diffusion. Des travaux déjà exécutés dans notre laboratoire ont utilisé d'abord des solutions d'électrolytes, et, en passant en revue de tels systèmes (1), ont été discutées deux méthodes pour tenir compte des effets d'attraction interionique à grande distance qui existent dans ces solutions. Cependant, pour des solutions non étendues, de tels effets sont complexes et, de plus, ne rendent pas compte en eux-mêmes des interactions de diffusion entre soluté et solvant. Il fut donc décidé d'étudier les non-électrolytes, systèmes intrinsèquement plus simples, en vue d'étudier plus complètement ce dernier type d'interaction.

La théorie de la diffusion dans un système binaire a été abordée sous des points de vue quelque peu différents par HARTLEY et CRANK (2), LAMM (3), PRAGER (4), EYRING (5) et DARKEN (6), et avec des résultats assez divers. L'équation (1) proposée par ADAMSON (1) est tout à fait caractéristique de l'une de ces méthodes. Elle suppose l'existence d'une mobilité intrinsèque ou coefficient de diffusion pour chaque constituant et que ceux-ci sont couplés dans la diffusion mutuelle à condition qu'il ne se produise pas d'écoulement de volume perceptible.

$$D_{12} = [F_2D_1 + F_1D_2]B_{12} \quad (1)$$

où D_{12} désigne le coefficient de diffusion mutuelle, D_1 et D_2 les deux coefficients intrinsèques, pouvant être identifiés approximativement aux coefficients respectifs de self-diffusion, F_1 et F_2 sont les proportions respectives en volume, et B_{12} représente le facteur thermodynamique rationnel,

$$B_{12} = 1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln N_1} = 1 + \frac{d \ln f_2}{d \ln N_2}$$

Un autre type de théorie considère explicitement la friction entre les deux espèces diffusantes ; LAMM, par exemple, donne pour un système à deux constituants :

$$D_{12} = \frac{RT}{\varphi_{12}} \frac{C_1C_2}{C} B_{12}, \qquad C = C_1 + C_2 \quad (2)$$

où φ_{12} est le coefficient de friction par unité de volume. En outre, diverses équations semi-empiriques ont été utilisées, dont la plus connue est celle de GORDON (7) :

$$D_{12} = D_2^0 \frac{\eta^0}{\eta} A_2 \quad (3)$$

où D^0_2 est le coefficient de diffusion pour une dilution infinie, et A_2 représente le facteur thermodynamique

correspondant à la concentration.

$$A_2 = 1 + \frac{d\,ln\,y_2}{d\,ln\,C_2}$$

Il est clair, que, suivant la théorie adoptée, il en résulte des différences dans les équations 1, 2 ou 3, mais que, en tout cas, elles doivent comporter comme quantités importantes le terme de non-idéalité, les viscosités, et la proportion molaire en volume. Le système saccharose-eau a été choisi, en partie, pour rester dans un système de type aqueux, et en partie parce que, dans ce cas, toutes les quantités ci-dessus tendent vers leurs limites, et leurs effets seront donc plus aisés à constater. De cette façon, on pouvait espérer éprouver les différentes théories, et qu'il serait possible au moins de choisir certaines caractéristiques importantes.

Les recherches sur la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans les mélanges $H_2O - D_2O$ ont été déduites des études sur la diffusion dans des solutions de saccharose marquées au deutérium ; à cause de leur intérêt, nous donnons brièvement, dans cet article, les résultats obtenus.

Méthodes expérimentales.

1° *Mesures de diffusion*

Les coefficients de diffusion ont été déterminés par la méthode de la cellule à diaphragme, en utilisant l'appareillage, les techniques d'étalonnage, et le mode opératoire déjà décrits ([8]). Comme vérification supplémentaire, quelques-unes des mesures de self-diffusion du saccharose furent refaites en utilisant la méthode des tubes capillaires ([9]), telle qu'elle a été modifiée dans notre laboratoire. Les résultats des deux méthodes concordent dans les limites des erreurs expérimentales. Toutes les mesures ont été faites à 25 ± 0,01° C.

2° *Méthodes analytiques*

On utilisait du saccharose de haute pureté, et les solutions furent analysées en mesurant leur indice de réfraction, au moyen d'un réfractomètre à immersion, et les tables d'indices de Brown et Zerban ([10]).

Le deutérium dans les mélanges $H_2O - D_2O$ fut déterminé par mesure pycnométrique de densité, en utilisant l'équation :

$$\text{atomes de deutérium pour cent} = \frac{925{,}49\ \Delta s}{1 - 0{,}0339\ \Delta s}$$

où Δs représente la différence de poids spécifique à 25° C entre l'eau contenant du deutérium et l'eau pure. De même, ^{18}O fut déterminé par mesures de densité, mais en utilisant la méthode « density gradient tube » ([11]). Ces mesures nécessitaient naturellement des échantillons de $H_2{}^{18}O$ pure, de sorte que, lorsqu'il s'agissait de solutions de saccharose, l'échantillon était congelé et le solvant distillé sous vide, recueilli dans un récipient refroidi. Dans le cas de mélanges $H_2O - D_2O$, il fut nécessaire de remplacer le deutérium par de l'hydrogène avant l'analyse de ^{18}O, ce que l'on fit en évaporant l'échantillon et en faisant passer la vapeur obtenue sur du cuivre chauffé. L'oxyde de cuivre formé fut ensuite réduit par l'hydrogène et l'eau exempte de deutérium ainsi produite analysée pour déterminer son contenu en ^{18}O. De même, pour étudier la diffusion de ^{18}O dans des mélanges $H_2O - D_2O$ riches en D_2O, il fut nécessaire de préparer $D_2{}^{18}O$ puisque le mélange direct de D_2O avec de petites quantités de la solution de base à 1,5 % de $H_2{}^{18}O$ aurait conduit à des concentrations en ^{18}O trop faibles. Ceci fut réalisé en faisant passer de la vapeur de $H_2{}^{18}O$ sur du cuivre chauffé, puis du D_2 gazeux sur l'oxyde de cuivre.

Le saccharose marqué au ^{14}C fut dosé au moyen d'un compteur G. M. à courant gazeux. Pour la mesure de la radioactivité, les échantillons avaient été préparés en desséchant la solution sous vide, puis en recristallisant deux fois le sucre dans l'alcool absolu pour éliminer l'eau en totalité. La poudre sèche obtenue était alors comprimée en un échantillon « infiniment épais », suivant une technique précédemment décrite ([12]). Enfin, la caséine, dans les expériences sur le mouvement de « l'indicateur » fut dosée par la soude 10^{-4} M, en présence de formol.

Résultats et discussion préalable.

1° *Coefficients de diffusion mutuelle*

La technique de la cellule à diaphragme conduit à un coefficient de diffusion D_{12} moyen ou intégral, puisque un régime stationnaire de diffusion se produit entre deux concentrations différentes. Cependant, la valeur qui nous intéresse est celle du coefficient « différentiel », c'est-à-dire du coefficient de diffusion mutuelle pour une concentration particulière, D_{12}. Ce dernier est relié à $\bar{D}_{12}$ par ([13]) :

$$\bar{D}_{12} = \frac{1}{C_2 - C_1}\ \text{cm}^2/\text{sec} \int_{C_1}^{C_2} D_{12}\,dc \qquad (4)$$

On a trouvé empiriquement que, jusqu'à 1,5 M, nos résultats obéissent à l'équation :

$$\bar{D}_{12} = \frac{5{,}226 \times 10^{-6}}{C_2 - C_1}\ \text{cm}^2/\text{sec} \int_{C_1}^{C_2} [1 - 0{,}143\ C^{1/2} - 0{,}362\ C]\,dc \qquad (5)$$

De sorte que l'expression entre parenthèses donne D_{12} en fonction de la concentration. Pour des intervalles de concentrations 0,8 — 1,2 M et 1,2 — 2,8 M, la représentation de $\overline{D}_{12}$ en fonction de la concentration est linéaire, et quand C_1 et C_2 sont compris dans un de ces intervalles, $\overline{D}_{12}$ est pris égal à D_{12} pour la concentration moyenne.

Ces valeurs calculées de D_{12} sont rassemblées dans le tableau I et la figure 1 montre leurs variations suivant la composition. Nos résultats concordent avec ceux de Gosting et Morris [14], qui couvrent l'intervalle 0-0,18 M, et avec ceux de English et Dole [15] qui se rapportent à des solutions 2,3 M et plus concentrées.

Si les viscosités des solutions et les valeurs du facteur thermodynamique A_2, calculées d'après les données de Scatchard [16] relatives au coefficient osmotique, sont portées dans l'équation (3), on trouve alors que les valeurs calculées de D_{12} diffèrent d'autant plus des valeurs expérimentales que la concentration est plus grande. Pour 2,5 M, le rapport des D_{12} observé et calculé est 4,4 par exemple. Il y a deux causes d'erreur, dont chacune peut rendre compte de cet échec de l'équation de Gordon. Comme il en est discuté plus loin, il semble probable qu'au-dessus de 1 M une relation simple entre viscosité et mobilité de diffusion du type loi de Stokes, comme l'implique l'équation de Gordon, ne peut plus être valable. La seconde cause d'erreur est que la valeur numérique du facteur thermodynamique dépend de la nature de l'espèce chimique que l'on suppose être présente ; il sera différent si, par exemple *n* molécules d'eau sont solidement liées au saccharose, et, en fait, la variation du facteur thermodynamique rationnel disparaît presque si l'on prend *n* égal à 5,0.

TABLEAU I

Coefficients de diffusion pour le système eau-saccharose à 25 °C

c (M)	$D_{12} \times 10^6$ (cm²/s)	$D^*_1 \times 10^6$ (cm²/s)	$D^*_2 \times 10^6$ (cm²/s)
0	5,23	5,23	25,8
0,1	4,87	4,84	24,2
0,2	4,55	4,26	21,5
0,3	4,26	3,99	19,2
0,4	3,97	3,81	17,3
0,5	3,68	3,74	15,3
0,6	3,39		14,2
0,7	3,04	3,59	12,1
0,8	2,88		
1,0	2,40	3,21	8,76
1,2	2,23		
1,4	1,98		
1,5		2,43	3,50
1,6	1,76		
1,8	1,55		
2,0	1,34	1,98	1,14
2,2	1,14		0,61
2,4	0,93		
2,5	0,83	1,45	
2,6	0,73		
2,8		1,20	

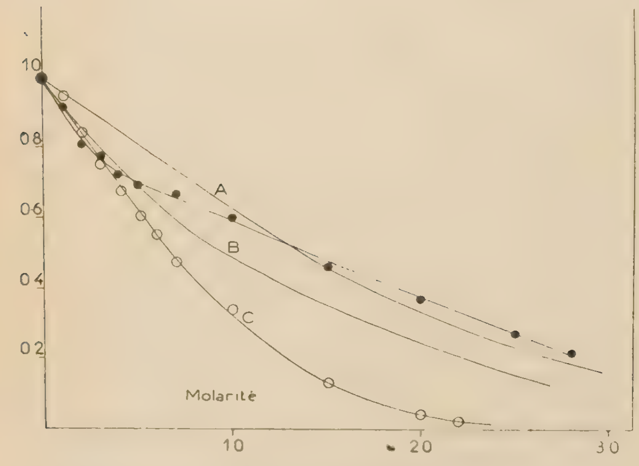


Fig. 1. — Système eau-saccharose à 25 °C
○ D/D_0 pour l'eau marquée à ^{18}O.
● D/D_0 pour le saccharose marqué à ^{14}C.
A Inverse du facteur thermodynamique sans hydratation ni association.
B D/D_0 pour le coefficient de diffusion binaire différentiel.
C η_0/η.

2° *Coefficients de self-diffusion*

Les résultats sont portés dans le tableau I, et les variations relatives de D_1 et de D_2 sont représentées figure 1. On peut s'attendre à ce que les coefficients de self-diffusion suivent l'équation (3), avec suppression du terme thermodynamique, tout au moins dans la mesure où l'équation entière convient pour la diffusion mutuelle. Pour le saccharose, D_2 doit montrer par rapport à l'équation (3) modifiée le même genre d'écart que le coefficient de diffusion mutuelle par rapport à l'équation (3) totale, c'est-à-dire que les valeurs observées ne diminuent avec la concentration pas aussi rapidement que ne l'indiquerait la variation de viscosité. En réalité, la divergence est beaucoup plus grande que dans le cas de la diffusion mutuelle ; pour 2,5 M, le rapport $\frac{D^*_2 \eta}{D^{*0}_2 \eta^0}$ est 3,4, et, en fait, comme le montre la figure, D_2 devient notablement plus grand que D_{12} quoique, d'après l'influence supposée du facteur thermodynamique, on devrait s'attendre à l'effet inverse.

Qualitativement, il est difficile de ne pas arriver à la conclusion que dans les solutions de plus en plus concentrées de saccharose, la self-diffusion se produit de plus en plus par un mécanisme d'échange saccharose-saccharose. En fait, le covolume des molécules assez allongées de saccharose est tel que, à partir de 1 M, la rotation libre n'est plus guère possible, même en supposant un degré moyen d'hydra-

tation. Comme l'a envisagé Onsager [17], dans le cas de molécules très asymétriques, l'association ou le groupement serait favorisé dans le sens de l'entropie aussi bien que, dans ce cas-ci, par les interactions des liaisons hydrogène. On peut alors suggérer que la diffusion du saccharose marqué peut être le résultat d'un mouvement naturel de rotation ou de glissement de l'une sur l'autre de deux molécules de saccharose qui se rassemblent et ensuite se séparent. Ce type de processus peut contribuer à la self-diffusion du saccharose, mais non à D_{12} puisqu'il n'implique aucun mouvement apparent.

La conclusion qu'il existe pour la self-diffusion du saccharose une voie d'échange qui devient de plus en plus importante quand la concentration augmente, est renforcée par l'observation que les coefficients de self-diffusion D_1 de ^{18}O, montrent une variation parfaitement normale avec la composition. Ainsi le produit $D^*_1\eta/\eta^0$ reste constant dans les limites des erreurs expérimentales dans tout l'intervalle de 0 à 2,2 M, même si la viscosité varie 50 fois. La figure 1 montre clairement ceci par la coïncidence de la courbe C avec les points expérimentaux de D^*_1. Ceci ne doit pas être interprété avec l'idée qu'il n'y a pas de voie d'échange contribuant à D^*_1, mais plutôt que le mécanisme du mouvement de ^{18}O est en relation étroite avec celui de la transmission de la quantité de mouvement.

3° *Mouvement des corps « indicateurs »*

Un important aspect de la diffusion est celui qui considère dans quelle mesure les mouvements des différentes espèces chimiques sont couplés ensemble et la nature de ce couplage. Dans le cas des gaz, le couplage est à « grande distance » dans ce sens que les gaz diffusant le plus rapidement établiront, le cas échéant, un gradient de pression, comme, par exemple, lorsque de l'hydrogène diffuse dans un ballon plein d'air. Si un contre-écoulement est possible, il s'établit un « vent » qui atténue ce gradient de pression. Un tel « vent » ou écoulement en volume transportera également tous les constituants, et Adamson a employé, pour établir l'équation (1), ce type d'écoulement en volume non sélectif.

On peut montrer que cet effet se produit dans les gaz, mais il n'est pas du tout certain que les systèmes condensés se comportent de façon analogue. On a prétendu qu'il se produisait, dans la diffusion métallique [18], mais la réalité des résultats a soulevé quelques objections [19] et on s'est rendu compte que cet effet doit être examiné dans notre système.

Des essais sur l'existence d'un effet d'écoulement en volume à grande distance furent faits, en utilisant une cellule à diaphragme dans laquelle les deux ompartiments étaient reliés l'un à l'autre au moyen d'un capillaire de 0,03 cm de diamètre qui allait extérieurement du sommet du compartiment inférieur à la base du compartiment supérieur, et dont le milieu était au niveau du diaphragme de verre aggloméré et lui était parallèle. La cellule était remplie avec une solution 1 M de saccharose dans le compartiment inférieur, et de l'eau dans le supérieur, le point de contact entre les deux solutions dans le capillaire étant marqué par une petite bulle de benzène teinté. Si les coefficients de diffusion intrinsèques pour l'eau et le saccharose étaient approximativement égaux à leurs coefficients respectifs de self-diffusion, alors l'importance de l'écoulement de volume nécessaire pour compenser la différence de pénétration en volume des deux constituants pourrait être calculée par l'équation d'Adamson. Dans le cas présent, on devrait avoir un déplacement de la bulle dans le capillaire de 0,8 cm/h. Or, l'expérience n'a montré aucun mouvement en une durée de plusieurs heures.

Il ne semble pas qu'on puisse éviter la conclusion que, quel que soit le type de couplage dans le système au saccharose, il ne se fait pas macroscopiquement à grande distance. Cette différence entre systèmes gazeux et liquides n'est pas étonnante; elle peut être considérée comme une conséquence de la très forte pression interne qui existe dans les liquides et qui fait que toute variation de densité reste localisée dans une région très limitée.

Reste cependant la possibilité que le couplage s'effectue à des distances grandes par rapport aux dimensions moléculaires, et pour le vérifier on a fait quelques expériences en utilisant la caséine comme marqueur spécifique. Le procédé consistait à ajouter une petite quantité de caséine à une solution 1 M de saccharose, et à laisser s'effectuer la diffusion dans l'eau. On n'observa aucun déplacement de la caséine, bien qu'un calcul à partir de l'équation d'Adamson ait fait prévoir un changement de 7 % de la concentration de la caséine. Ces expériences et d'autres analogues faites avec des marqueurs inertes ont montré que le couplage entre les mouvements des diverses molécules dans les solutions liquides s'effectue dans un intervalle très restreint ; et qu'il pourrait bien correspondre au cas extrême où la diffusion se produit entièrement par la rotation ou le glissement l'une sur l'autre de paires de molécules, à la condition que chaque mouvement particulier ne s'accompagne pas d'un écoulement en volume appréciable.

Discussion générale.

Comme on l'a souligné dans l'introduction, un des buts principaux de ce travail était de mettre à l'épreuve les équations établies à partir des diffé-

rentes théories possibles pour la diffusion couplée. L'équation (1), ou ses variantes proposées par HARTLEY et CRANK ([2]) ou DARKEN ([6]), suppose que chaque espèce chimique possède des coefficients de diffusion intrinsèque distincts et que le couplage s'effectue à grande distance. Nos résultats montrent clairement qu'il n'en est pas ainsi pour les systèmes saccharose-eau. Les courbes de la figure 1 montrent en effet que le terme thermodynamique B est supérieur à 1, et que, au delà de 1 M, *les deux* coefficients de self-diffusion sont plus grands que le coefficient de diffusion mutuelle. La difficulté provient presque certainement de ce que la self-diffusion pour l'eau et le saccharose se produit aussi bien au moyen d'échanges eau-eau et saccharose-saccharose qu'au moyen d'échanges eau-saccharose, alors que ce dernier type d'échange intervient seul dans la diffusion mutuelle.

D'après les observations ci-dessus, la méthode de LAMM ([3]) semble plus acceptable. On admet, dans ce cas, les trois types d'interactions et ils sont représentés par les facteurs de friction φ_{11}, φ_{22} et φ_{12}. LAMM obtient par approximation l'équation :

$$1/D_{11} - F_1/D_{11}^{\circ} = \frac{N_2}{D_{12}} B_{12} \qquad (6)$$

qui relie le coefficient de self-diffusion du solvant D_{11}, celui du solvant pur D_{11}°, et le coefficient de diffusion mutuelle. Malheureusement, cette équation ne concorde pas non plus avec nos résultats et même s'en écarte encore davantage que l'équation 1. Au premier abord, la difficulté vient probablement du fait qu'en utilisant D_{11}° on ne tient pas compte de l'effet de la viscosité sur les mobilités de diffusion, mais aucune correction simple introduisant la viscosité n'amène à une meilleure concordance.

Notons que la façon dont LAMM traite le problème, en même temps qu'elle reconnaît la présence indubitable des trois procédés de diffusion, garde le principe du couplage à grande distance. Par conséquent, pour le système à trois constituants, dont les lois de la self-diffusion sont un cas particulier, la condition de volume constant est imposée par le couplage d'ensemble des trois types de friction. Nos résultats nous amènent à conclure que ces trois processus d'échange mutuel peuvent bien être assujettis à un couplage à très courte distance, c'est-à-dire que chacun en particulier implique la condition qu'il n'y ait pas d'écoulement sensible en volume.

Une théorie de la diffusion tenant compte de toutes ces conditions peut être développée à partir des travaux d'EYRING ([5]) qui supposent que l'état de transition contient une molécule de chacune des espèces chimiques qui diffusent mutuellement, et que la diffusion se produit comme un mouvement couplé par lequel l'espèce (1) avance de la distance λ_{12} et l'espèce (2) d'une distance λ_{21}. Pour le système à deux constituants, les flux vers l'avant, en sens contraire, et résultants deviennent :

$$\overrightarrow{P_1} = k_{12}C_1\left[C_2 + \lambda_{21}\frac{dC_2}{dx}\right]e^{-\alpha_1}e^{\alpha_2}\lambda_{12}$$

$$\overleftarrow{P_2} = k_{12}\left[C_1 + \lambda_{12}\frac{dC_1}{dx}\right]C_2e^{\alpha_1}e^{-\alpha_2}\lambda_{12}$$

$$P_1 = k_{12}C_1C_2\lambda_{12}[e^{-\alpha_1}e^{\alpha_2} - e^{\alpha_1}e^{-\alpha_2}] + k_{12}C_1\lambda_{12}e^{-\alpha_1}e^{\alpha_2}\frac{dC_2}{dx} - k_{12}C_2\lambda_{12}^2e^{\alpha_1}e^{-\alpha_2}\frac{dC_1}{dx}$$

avec

$$\alpha_1 = \frac{1}{2}\lambda_{12}\frac{d\,1n\,Y_1}{dc_1}\frac{dC_1}{dx}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2}\lambda_{21}\frac{d\,1n\,Y_2}{dC_2}\frac{dC_2}{dx}$$

En développant en série les termes exponentiels et en négligeant les α devant l'unité, l'équation (7) se réduit à :

$$P_1 = -k_{12}\lambda_{12}^2C_2A_1\frac{dC_1}{dx} + k_{12}\lambda_{12}\lambda_{21}C_1\frac{dC_2}{dx} \qquad (8)$$

Par comparaison avec la première loi de FICK, le coefficient de diffusion mutuelle est alors :

$$D_{12} = k_{12}C_2\lambda_{12}^2A_1 + k_{12}C_1\lambda_{12}\lambda_{21}\frac{V_1}{V_2}A_2 \qquad (9)$$

où V_1 et V_2 sont les volumes partiels. D'un autre côté (9) peut s'écrire en fonction du facteur thermodynamique rationnel B_{12} :

$$D_{12} = \frac{k_{12}}{V_2}[\lambda_{12}^2N_2 + \lambda_{12}\lambda_{21}N_1]B_{12} \qquad (10)$$

Puisqu'il n'y a qu'un seul coefficient de diffusion mutuelle, le second membre de (10) ne doit pas changer si l'on intervertit les indices, et ceci nécessite une relation entre λ_{12} et λ_{21}, à savoir $V_1\lambda_{12} = V_2\lambda_{21}$. L'expression de D_{12} devient alors :

$$D_{12} = \frac{\Lambda_{12}^2}{V_1V_2C}B_{12} \qquad (11)$$

où

$$\Lambda_{12}^2 = \frac{V_1}{V_2}\lambda_{12}^2 = \frac{V_2}{V_1}\lambda_{21}^2 \quad \text{et} \quad C = C_1 + C_2$$

La constante k_{12} renferme l'énergie d'activation pour le couplage ; elle a aussi les dimensions d'une constante spécifique de vitesse du second ordre.

Si l'on traite de la même façon le cas d'un système à trois constituants, on obtient :

$$P_2 = -k_{12}C_1\lambda_{21}^2A_2\frac{dC_2}{dx} + k_{12}C_2\lambda_{12}\lambda_{21}A_1\frac{dC_1}{dx} - k_{23}C_3\lambda_{23}^2A_2\frac{dC_2}{dx} + k_{23}C_2\lambda_{23}\lambda_{32}A_3\frac{dC_3}{dx} \qquad (12)$$

Les autres flux s'obtiennent par permutation des indices. Dans le cas de la self-diffusion, les espèces

chimiques (2) et (3) sont confondues, le facteur thermodynamique devient égal à l'unité, dC_1/dx égale zéro et $\Lambda_{22} = \lambda_{23} = \lambda_{32}$. On obtient alors pour D_2^* :

$$D_2^* = k_{22}C_2\Lambda_{22}^2 + k_{12}C_1\lambda_{21}^2 \qquad (13)$$

ou, en utilisant l'équation (11) et la relation $B_{12} = \frac{F_2 A_1}{N_1} = \frac{F_1 A_2}{N_1}$,

$$D_2^* = k_{22}C_2\Lambda_{22}^2 + F_1 D_{12}/A_2 \qquad (14)$$

De même,

$$D_1^* = k_{11}C_1\Lambda_{11}^2 + F_2 D_{12}/A_1 \qquad (15)$$

Puisque D_1^*, D_2^* et D_{12} sont connus expérimentalement, $k_{22}\Lambda_{22}^2$, $k_{11}^2\Lambda_{11}^2$ et $k_{12}\Lambda_{12}^2$ peuvent en principe être obtenus. Il est intéressant de remarquer que, tandis que les valeurs de $k_{12}\Lambda_{12}^2$ diminuent régulièrement quand la concentration augmente, celles de $k_{22}\Lambda_{22}^2$ restent beaucoup plus constantes, peut-être parce que l'échange saccharose-saccharose est régi davantage par une viscosité intrinsèque que par la viscosité générale du milieu. L'évaluation de $k_{11}\ \Lambda_{22}^2$ est compliquée par le fait que le rapport F_2/A_1 dépend étroitement de la valeur numérique du degré d'hydratation supposé du saccharose et du degré d'association moyen de l'eau. On trouve ainsi des valeurs négatives pour $k_{11}\Lambda_{11}^2$ si l'on ne suppose ni hydratation ni association, tandis qu'on obtient des valeurs très raisonnables si l'on prend comme nombre d'hydratation cinq environ, et comme nombre d'association sept environ. Des études sur ce point sont en cours.

Revenant à l'équation (12), si l'on suppose un couplage localisé, alors, par analogie avec le système binaire :

$$\Lambda_{23}^2 = \frac{V_2}{V_3}\lambda_{23}^2 = \frac{V_3}{V_2}\lambda_{32}^2$$

$$\Lambda_{13}^2 = \frac{V_1}{V_3}\lambda_{13}^2 = \frac{V_3}{V_1}\lambda_{31}^2$$

et l'expression de P_2 se réduit à :

$$P_2 = -k_{12}C_1\frac{V_1}{V_2}\Lambda_{12}^2 A_2\frac{dC_2}{dx} + k_{12}C_2\Lambda_{12}^2 A_1\frac{dC_1}{dx} - k_{23}C_3\frac{V_3}{V_2}\Lambda_{23}^2 A_2\frac{dC_2}{dx} + k_{23}C_2\Lambda_{23}^2 A_3\frac{dC_3}{dx} \qquad (16)$$

avec des équations analogues pour P_1 et P_3. Les facteurs thermodynamiques A_1, A_2, A_3 sont définis le long du gradient particulier envisagé, et il faut quelques conditions supplémentaires pour les déterminer sans ambiguïté. Ainsi, par exemple, on peut spécifier que l'interdiffusion des constituants (1) et (2) se fait avec C_3 constant ou l'interdiffusion des constituants (1) et (3) avec C_2 constant, etc. Ces différents cas particuliers sont en cours d'étude.

Diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans les mélanges $H_2O — D_2O$

Des résultats assez inattendus ont été obtenus au sujet de la diffusion de l'hydrogène et de ^{18}O dans les mélanges $H_2O — D_2O$ (ne contenant pas de saccharose) [20] : quoique ce système ait été examiné, quelque peu par hasard au début, on en fit ensuite une étude détaillée quand il devint évident qu'elle donnait des renseignements sur le mécanisme du mouvement moléculaire dans l'eau, et, par extension, sur celui de l'eau dans les solutions de saccharose.

Les résultats sont portés dans la figure 2, et on voit que les valeurs de $D^{18}O$ sont tout à fait « normales », en ce sens que le produit $D^{18}O\ \eta/\eta^0$ reste constant dans les limites de l'erreur expérimentale de $\pm 2\%$, pour tous les mélanges. Dans le cas de la diffusion de l'hydrogène, on trouve cependant que D_p varie considérablement avec la proportion de D_2O. Puisque, comme on l'a déjà montré, la technique de la cellule à diaphragme donne les coefficients de diffusion intégraux plutôt que différentiels, les difficultés provenant de l'application de l'équation (4) à ce cas sont réduites au minimum en remplissant les compartiments supérieur et inférieur de la cellule avec des solutions dans lesquelles la proportion de D_2O ne diffère que d'environ 10%.

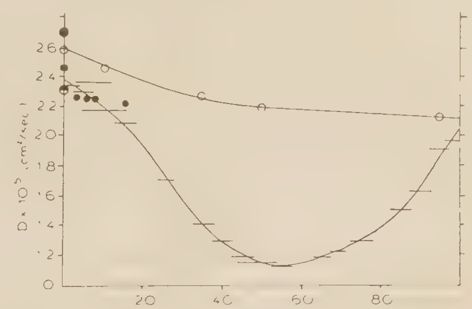


Fig. 2. — La diffusion de l'hydrogène et de ^{18}O dans les mélanges $H_2O — D_2O$ à 25° C.
Variations du coefficient de diffusion suivant la proportion de deutérium
Le présent travail : 0 indicateur ^{18}O — indicateur ^{3}H
LONGSWORTH : • indicateur ^{3}H
WANG et ses élèves : ● indicateur ^{18}O ◓ indicateur ^{2}H ▬ indicateur ^{3}H

Sur le graphique, les droites réunissent les compositions moyennes avant et après diffusion, dans les deux compartiments, et l'on suppose que les coefficients de diffusion intégraux donnés directement par la cellule à diaphragme correspondent aux coefficients différentiels pour le point situé au milieu de la ligne. On voit que la courbe qui en résulte passe par un minimum accentué qui, si l'on fait la correction de l'effet de viscosité, est très près d'être symétrique.

Pour le domaine correspondant à une faible proportion de D_2O, il y a de considérables divergences dans les valeurs que fournit la bibliographie, mais nos résultats concordent avec ceux de WANG et de ses élèves ([21]) et de LONGSWORTH ([22]), dans les limites de l'erreur expérimentale, c'est-à-dire $\pm$ 4 %. Le minimum peut s'expliquer par le fait que la diffusion de l'oxygène et celle de l'hydrogène impliquent peut-être des mécanismes quelque peu différents, contrairement à l'hypothèse généralement admise que tous deux mesurent la même chose, à savoir le mouvement de diffusion des molécules d'eau. En particulier, il semble nécessaire de supposer que la diffusion de l'hydrogène se produit par un échange de longues liaisons hydrogène entre groupes de molécules. De plus, il est difficile d'interpréter ce minimum à moins de supposer également que cet échange se produit plus aisément entre groupes contenant soit surtout de l'hydrogène, soit surtout du deutérium puisque statistiquement, la proportion de ces groupes doit être minimum pour 50 % de D_2O. Nous n'essayerons pas ici d'expliquer cela en détail ; il faudrait probablement faire intervenir dans le mouvement du proton des considérations de mécanique quantique du genre de celles étudiées par CONWAY et ses élèves ([23]).

Puisque la diffusion de ^{18}O suit si étroitement les variations de viscosité, il semble probable que l'unité moléculaire mise en jeu dans cette diffusion est analogue à celle qui intervient dans le transfert de la quantité de mouvement. Il se peut que ce soit une molécule unique, mais il s'agit plus probablement de groupes de molécules.

Remerciements.

Ces recherches ont été en partie prises en charge par le « U. S. Office of Ordnance Research ».

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. W. ADAMSON. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 514.
(2) G. S. HARTLEY et J. CRANK. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 801.
(3) O. LAMM. — *Acta Chem. Scand.*, 1952, **6**, 1331.
(4) S. PRAGER. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1344.
(5) S. GLASSTONE, K. LAIDLER et H. EYRING. — *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Co, New-York, 1941.
(6) L. S. DARKEN. — *Trans. A. I. M. E.*, 1948, **175**, 184.
(7) A. R. GORDON. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 522.
W. A. JAMES, E. A. HILLINGSHEAD et A. R. GORDON. — *Ibid.*, 1939, **7**, 89.
(8) R. MILLS et A. W. ADAMSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3454.
(9) J. H. WANG. — *Ibid.*, 1951, **73**, 510.
(10) C. A. BROWN et F. W. ZERBAN. — *Sugar Analysis*, J. Wiley and Sons, New-York, 1949.
(11) A. HVIDT, G. JOHANSEN, K. LINDERSTRM-LAND et F. VASLOW. — *Compt. Rend.*, Lab. Carlsberg, Ser. Chim., **29**, n° 9.
(12) A. W. ADAMSON et R. G. WILKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3379.
(13) A. R. GORDON. — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1949, **46**, 285.
(14) L. GOSTING et M. MORRIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1998.
(15) A. ENGLISH et M. DOLE. — *Ibid.*, 1950, **72**, 3261.
(16) G. SCATCHARD, W. J. HAMER et S. E. WOOD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 3061.
(17) L. ONSAGER. — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1949, **51**, 627.
(18) A. D. SMIGELSKAS et E. O. KIRKENDALL. — *Trans. A. I. M. E.*, 1947, **171**, 130.
(19) Voir fin de référence 6.
(20) A. W. ADAMSON et R. IRANI. — *J. Am. Chem. Soc.* (sous presse).
(21) J. H. WANG, C. V. ROBINSON et I. S. EDELMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 466.
(22) L. G. LONGSWORTH. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 770.
(23) B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS et H. LINTON. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 834.

DISCUSSION

McKay. — Vous êtes-vous servi d'autres marqueurs inertes que la caséine et, en particulier, avez-vous envisagé l'utilisation à cette fin de gaz inertes radioactifs ?

A. Adamson. — Nous avons fait quelques essais avec le radio-argon, mais avons constaté qu'il aurait fallu modifier considérablement notre appareillage pour éviter des pertes d'argon en cours de manipulation.

Nous avons essayé plusieurs sols (MnO_2, Au et S colloïdaux), mais, ou bien ils étaient instables, ou bien ils déposaient dans le diaphragme (des sols qui ne déposent pas habituellement le font souvent à cause de l'élimination complète des courants de convection).

Nous avons expérimenté avec les sels de strychnine comme marqueurs mais les résultats ont été compliqués par une association avec le saccharose.

V. Freise. — Quels ont été la longueur du diaphragme, le coefficient de diffusion de la caséine, la durée des essais ?

A. Adamson. — Le diaphragme avait environ 1 mm d'épaisseur ; le coefficient de diffusion de la caséine est d'environ 10^{-7} ; les durées de diffusion étaient de deux à trois jours. Pendant cette période, il ne diffusait pratiquement pas de caséine, tandis que 10-15 % du saccharose diffusait.

Saunders. — Est-il possible que le diaphragme joue un

rôle dans la différence des résultats pour ^{18}O et l'hydrogène ?

A. Adamson. — Il ne nous a pas été possible de détecter un tel effet. Les bilans en produits étaient bons et l'adsorption sur les parois ne devait pas avoir beaucoup l'influence. Les effets électriques ne doivent pas être importants dans la diffusion d'atomes neutres.

D. G. Tuck. — Se produit-il des variations anormales de conductivité dans les mélanges $H_2O - D_2O$? Si le minimum du coefficient d'autodiffusion pour environ 50 % de D_2O est lié à un mécanisme d'échange d'atomes, on pourrait s'attendre à un changement de conductivité lié à ce phénomène.

A. Adamson. — Je ne suis pas sûr qu'on possède des données sur la mobilité de H^+ pour tous les mélanges $H_2O - D_2O$ Si on ne les possède pas, il faudrait les obtenir. Quoi qu'il en soit, la mobilité de H^+ dans l'eau est due également à d'autres effets que ceux mis en jeu dans la diffusion. En particulier, les effets tunnel de mécanique ondulatoire semblent être importants.

ETUDE DE LA DIFFUSION ET AUTRES ÉTUDES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE POLYGLUTAMIQUE DANS DES SOLUTIONS D'HALOGÉNURES DE SODIUM

par B. R. RECORD et R. G. WALLIS

Microbiological Research Establishment, Porton, U. K.

SOMMAIRE

Compte rendu de quelques études physico-chimiques sur un échantillon de sel de sodium de l'acide polyglutamique préparé à partir du B-anthracis cultivé *in vitro*.

Dans des solutions d'halogénures de sodium de force ionique égale son coefficient de sédimentation décroît nettement en allant du chlorure au bromure et à l'iodure. La grandeur de cet effet est plus importante que celle prédite par la théorie de l'effet de charge secondaire de Svedberg et Pedersen.

Pour comprendre la raison de ces déviations, des mesures ont été faites pour les coefficients de diffusion, les viscosités intrinsèques et les mobilités électrophorétiques dans des solutions de chlorure et d'iodure de sodium. Quoique les valeurs des coefficients de diffusion moyens D_A soient plus élevées dans l'iodure que dans le chlorure, les viscosités intrinsèques et, très probablement donc les constantes de friction, sont presque identiques.

Des différences intéressantes dans le comportement à l'électrophorèse dans ces solvants ont été observées, quoique les vraies mobilités soient probablement identiques.

On a montré que tout changement de poids moléculaire dans ces solvants était improbable et la variation des coefficients de sédimentation, en admettant que le degré d'hydratation du polyglutamate soit faible, semble être due à quelque influence retardatrice dans le bromure et l'iodure, influence dont l'ampleur reste inexpliquée par la théorie des effets de charge.

I. — Introduction.

Cet article est un bref compte rendu provisoire de quelques études physico-chimiques qui ont été entreprises pour expliquer certaines observations déjà publiées (Kent, Record et Wallis [1]), sur le comportement de sédimentation du polyglutamate de sodium à l'ultra-centrifugeuse pour analyse. Dans le dernier compte rendu il était indiqué que le coefficient de sédimentation du polyglutamate de sodium à la concentration zéro de soluté était considérablement plus faible lorsqu'il était dissous dans une solution d'iodure de sodium que lorsqu'il était dissous dans une solution de chlorure de sodium de même force ionique. En l'absence d'autres informations à cette époque on avait essayé de considérer cette différence de comportement à la sédimentation dans ces deux solvants comme une manifestation de l'effet de « charge secondaire » (Svedberg et Pedersen [2]), bien que l'on eût reconnu que la grandeur de la différence était beaucoup plus grande que celle prévue par la théorie existante.

Dans cet article il n'est pas possible de tirer de conclusions sur ce sujet mais on souhaite que les faits expérimentaux qui sont exposés ici brièvement (et qui, nous l'espérons, seront donnés de façon plus détaillée dans une publication ultérieure) seront d'un intérêt général pour les autres chercheurs dans le domaine de la chimie des polyélectrolytes.

2. — Préparation et propriétés du polyglutamate de sodium.

L'acide polyglutamique a été isolé (en tant que sel de sodium) des organismes du filtrat Bruce-White [Bruce-White [3]] du B. anthracis arraché par succion du milieu de culture (agar, contenant un hydrolysat de caséine et de l'extrait de levure [voir Gladstone et Fildes [4]]. D'autres détails de sa préparation sont donnés par Kint, Record et Wallis [1].

Les deux échantillons de polyglutamate de sodium examinés par Kent, Record et Wallis [1] étaient remarquablement semblables quant aux propriétés physiques examinées. Le travail que nous publions ici a été effectué sur l'échantillon décrit par ces auteurs sous la dénomination PG A2.

Selon Waley [5] la structure de l'acide poly-D-glutamique bactérien consiste en résidus d'acide glutamique liés par des liaisons γ. On n'a pas pu y trouver de liaisons α et il n'y a donc pas de ramification de chaîne importante. Les résultats de l'examen physico-chimique de Kent, Record et Wallis [1] étaient en accord avec cette conception et de plus ces auteurs ont défini leur matériau comme un polymère linéaire existant sous forme d'un système polydispersé de

chaînes moléculaires dont les segments auraient une distribution gaussienne.

Les études de sédimentation et de diffusion (1) ont indiqué un poids moléculaire de 197 000-205 000 pour le sel de sodium de l'acide polyglutamique en accord avec la valeur de 172 000 obtenue par des mesures similaires sur l'acide libre. Les études de dispersion de la lumière ont donné un poids moléculaire moyen en poids de 238 000 et décrit la dispersion comme étant $M_z : M_w : M_n : 11{,}7 : 2{,}7 : 1$ où M_z, M_w et M_n sont les poids moléculaires moyens en z, en poids et en nombre. Le poids moléculaire moyen en nombre de 88 000 obtenu par dispersion de la lumière était en bon accord avec la valeur de 100 000 donnée par Waley (5) à partir de la détermination des groupes terminaux des groupes amino libres sur l'un de ces mêmes échantillons.

De plus, pour définir les caractéristiques de poids moléculaire de la dispersion, les études de dispersion de la lumière ont indiqué que la racine carrée moyenne de la longueur de bout en bout d'une molécule ayant un poids moléculaire moyen en poids de 238 000 était de 732 Å pour une force ionique de 1,1. Une réduction de la force ionique à 0,2 était suivie par une expansion du dépelotonnage moléculaire et la même dimension devenait 942 Å.

Les études de viscosité ont montré que la viscosité était indépendante de la vitesse de cisaillement et un rapport élevé $f/f_0 = 5{,}0$ fut observé, ce qui suggère une particule volumineuse sans asymétrie marquée de forme.

On a donc des bases suffisantes pour les études dont il sera question dans cet article.

3. — (a) Sédimentation-Partie expérimentale.

Les expériences de sédimentation ont été faites avec une ultra-centrifugeuse pour analyse Spinco utilisant le système optique «schlieren» à barre diagonale et, la plupart du temps, la cellule à frontière synthétique de Pickels, Harrington et Schachman (6). On n'a pas corrigé les résultats pour les effets de tension sur la température du rotor.

Les préparations de solutions ont été faites à partir de matière sèche conservée sur P_2O_5 et, pour les résultats dans un solvant donné, on a préparé des solutions individuelles par dilution à partir d'une solution mère, si bien que les erreurs de concentration dues à la pesée de petites quantités de matières hygroscopiques ont été minimisées.

Dans ces essais et dans tous les autres essais de cet article, on a ajouté une solution tampon au phosphate, pH 8,0, I=1,0 (Na_2HPO_4 0,326 M + NaH_2PO_4 0,02 M), de façon que l'apport de ce composant soit le 11e de la force ionique totale du solvant.

(b) Résultats de sédimentation.

Le tableau I donne les valeurs de $s_{20,w,c\to 0}$ dans plusieurs solvants ayant tous une force ionique 0,11.

Ayant des dimensions de macromolécule, le polyglutamate de sodium a un comportement anormal

TABLEAU I

Valeurs de $S_{20,w,c\to 0}$ du polyglutamate dans divers solvants

Composition du solvant	Force ionique totale	$10^{13} \times S_{20,w,c\to 0}$
I = 0,1 NaI, + I = 0,01 PO_4 tampon	0,11	2,93
I = 0,1 NaBr, + I = 0,01 PO_4 tampon	0,11	3,32
I = 0,1 NaCl, + I = 0,01 PO_4 tampon	0,11	3,88
I = 0,05 NaI, + I = 0,05 NaCl, + I = 0,01 PO_4	0,11	3,57
I = 0,11 PO_4	0,11	2,93

à la sédimentation, car la vitesse de sédimentation décroît de façon notable lorsque la concentration augmente et par suite la limite artificielle devient plus nette : de plus, à cause de sa charge élevée, il faut tenir compte d'autres complications dans la forme des effets de charge.

Dans les essais qui ont conduit aux résultats donnés dans le tableau I, on a obtenu les points expérimentaux entre des concentrations de 0,05 et 0,2 % ; ces points étaient bien reproductibles. Les courbes de $1/s$ en fonction de c étaient extrêmement proches des lignes droites de même pente spécifique. Bien qu'on ait travaillé dans un domaine de concentrations qui est bas par rapport à ce que l'on fait habituellement, la discussion qui suit repose sur la validité de l'extrapolation linéaire à la concentration zéro, en dessous de ce domaine de concentrations.

Effets de charge primaire et secondaire

Svedberg et Pedersen (2) ont montré que des effets de charge peuvent influencer de deux façons principales la vitesse de sédimentation d'une macromolécule chargée. Tout d'abord la tendance des « gegen-ions » sédimentant lentement à retarder la sédimentation de la macromolécule chargée est connue comme l'effet de charge primaire. L'amplitude de cet effet diminue lorsque la force ionique croît et que la concentration du soluté décroît. Deuxièmement, des différences dans les vitesses de sédimentation des ions compris dans le solvant auront tendance à établir un champ électrique qui peut soit retarder soit accroître la vitesse de sédimentation de la macromolécule selon le signe de la charge et la mobilité électrophorétique de la macromolécule et

les vitesses relatives de sédimentation des ions du solvant. L'effet de charge secondaire ne diminue pas lorsque la concentration du soluté diminue, ni lorsque la force ionique augmente. Mais il diminue toutefois lorsque les vitesses de sédimentation des ions tendent à l'égalité ou lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'un autre électrolyte composé d'ions de vitesses de sédimentation plus égales.

Si l'on considère les résultats de TOLMAN [7] et le chlorure de sodium. La vitesse de sédimentation dans le bromure de sodium a une valeur intermédiaire entre ces valeurs et est du même ordre que celle trouvée dans un mélange équimolaire d'iodure et de chlorure de même molarité totale. La valeur de $s_{20,w,c \to 0}$ pour le polyglutamate dans la solution de phosphate est également donnée dans le tableau 1 et coïncide, ce qui surprendra peut-être, avec la valeur obtenue dans l'iodure de sodium.

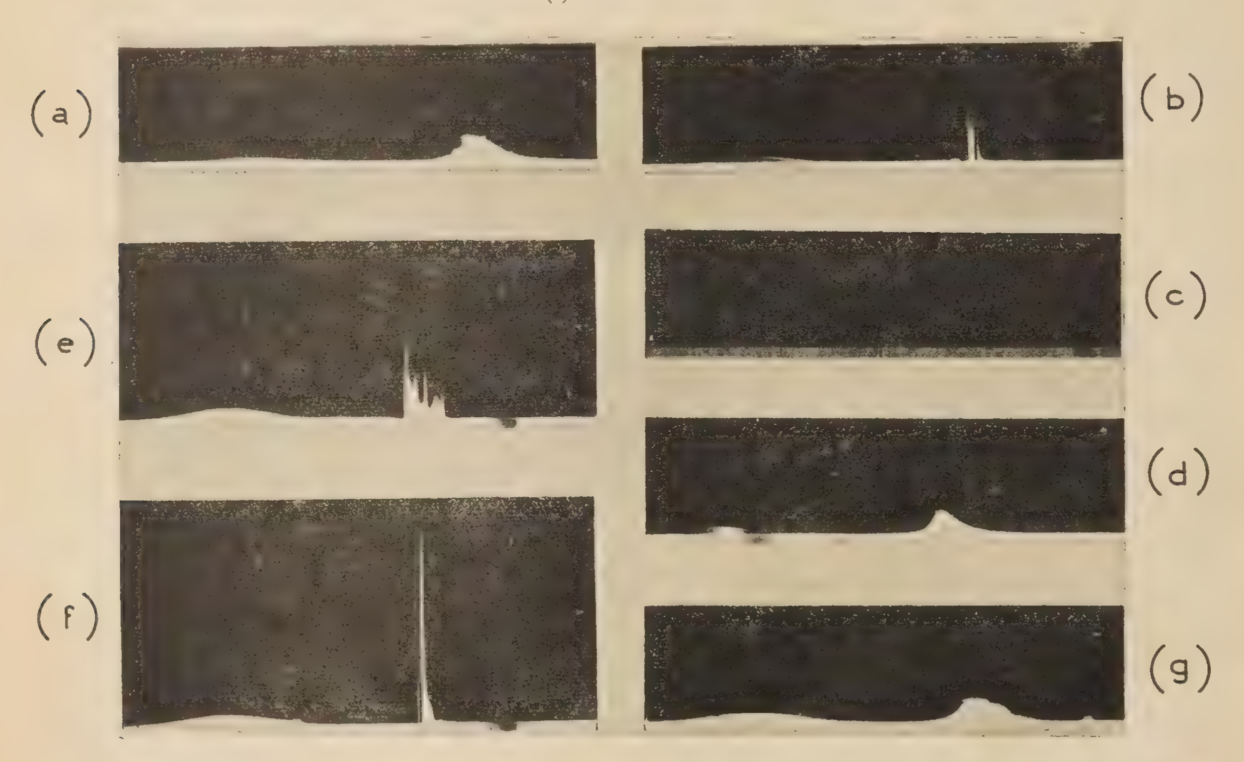


Fig. 1. — Figures d'électrophorèse du polyglutamate de sodium. Les figures descendantes seules sont montrées avec frontière stationnaire sur la gauche et frontière mobile migrant de gauche à droite.

a) Dans le chlorure de sodium I = 0,11. Exposition après 141 mn courant = 8 ma ;
b) Dans l'iodure de sodium I = 0,11. Exposition après 180 mn courant = 8 ma ;
c) Dans un solvant mélangé I = 0,07 NaI + I = 0,03 NaCl, total I = 0,11. Exposition après 111 mn courant 8 = ma ;
d) Dans un solvant mélangé I = 0,03 NaI + I = 0,07 NaCl, total I = 0,11. Exposition après 141 mn courant = 8 ma ;
e) Dans l'iodure de sodium I = 0,11. Exposition 6 mn après cessation de la migration électrophorétique ;
f) Dans le même essai, 71 mn après cessation de la migration;
g) Dans le bromure de sodium I = 0,11. Exposition après 141 mn courant = 8 ma.

DES COURDRES [8] et si l'on connaît la mobilité électrophorétique du polyglutamate de sodium dans I = 0,1 NaCl + I = 0,1 tampon phosphate, pH 8 [RECORD et WALLIS [9]], on en arrive à la conclusion que la vitesse de sédimentation du polyglutamate dans la solution d'iodure de potassium devrait être d'environ 0,1 S inférieure à celle dans la solution de chlorure de potassium [KENT, RECORD et WALLIS [1]].

Le tableau I montre cependant que la valeur de $s_{20,w,c \to 0}$ pour le polyglutamate dans l'iodure de sodium est environ 1 unité S plus petite que dans

4. — (*a*) Electrophorèse, partie expérimentale.

Les expériences d'électrophorèse ont été effectuées dans l'appareil d'électrophorèse SPINCO utilisant une cellule longue normale avec une dimension de passage optique de 2,5 cm et une surface de section transversale de 0,75 cm. Les systèmes de frontières étaient observés avec le système « diagonal edge schlieren » et dans tous les essais la dissipation de chaleur n'a pas dépassé 0,1 watt. La température du bain d'électrophorèse était maintenue à + 1,9 °C et les mesures de

conductivité ont été faites à 0 °C. Toutes les solutions ont été faites à partir d'un matériau séché à congélation, dissous dans le solvant approprié avec dialyse subséquente contre 2 l de solvant continuée pendant un minimum de trois jours à + 2 °C.

(*b*) Résultats d'électrophorèse.

Comme on pouvait s'y attendre avec cette matière fortement ionique, on a observé des frontières δ et ε larges et presque stationnaires, même pour des forces ioniques 1,0 et à des concentrations de polyglutamate relativement basses, tandis que, dans tous les essais qui seront décrits, on n'a observé qu'une seule frontière se déplaçant dans l'une ou l'autre des branches de la cellule. Dans le chlorure de sodium, on a observé une énantiographie marquée des frontières dans chaque branche, la frontière ascendante devenant plus nette et la frontière descendante devenant rapidement large et asymétrique quand l'électrophorèse se poursuivait. Avec des forces ioniques s'accroissant jusqu'à 1,1, l'énantiographie continuait mais de façon plus faible.

Dans les solutions d'iodure de forces ioniques 0,11 à 1,1, les deux frontières ascendante et descendante étaient instables et l'instabilité s'observait encore, même si dans un essai la force du champ appliqué était réduite à 25 % de sa valeur originelle.

La figure 1 *b* est une figure d'électrophorèse descendante typique dans l'iodure pour illustrer cet effet. Il se produit aussi des perturbations de frontières, quoique à un degré moindre, dans la solution de bromure de sodium (fig. 1 *g*), tandis que dans la solution de chlorure de sodium les limites sont tout à fait stables (fig. 1 *a*). Si, pour une force ionique constante, la proportion d'iodure était diminuée et le déficit comblé par du chlorure, l'instabilité devenait moins marquée, mais sensible à I = 0,07 NaI + I = = 0,03 NaCl (fig. 1 *c*) et pouvait à peine être distinguée dans le solvant I = 0,03 NaI + I = 0,07 NaCl (fig. 1 *d*).

Une caractéristique inhabituelle, observée de façon répétée dans les essais d'électrophorèse dans les chlorure, bromure et iodure est le fait que, dans les premières heures après la cessation de la migration électrophorétique, on observe que les deux frontières descendante et ascendante deviennent plus nettes. Ceci s'observe le mieux dans la solution d'iodure lorsque la frontière fortement perturbée à la fin de l'électrophorèse (fig. 1 *e*) devient une frontière nette bien définie (fig. 1 *f*).

Le tableau II donne les mobilités (généralement les moyennes arithmétiques de deux essais ou plus) pour les frontières ascendante et descendante dans une grande variété de solvants à des forces ioniques différentes. Des mesures de la position du centre des frontières descendantes asymétriques dans le chlorure ont conduit à des valeurs des mobilités qui se correspondent suffisamment pour montrer qu'elles ne dépendaient pas de la concentration. Les mesures des positions de la frontière dans la solution d'iodure n'ont pas été faciles et fréquemment, on profitait de la netteté du maximum après électrophorèse. (La position de la frontière nette n'a jamais été en désaccord avec la frontière perturbée qui existait immédiatement avant cessation de l'électrophorèse). Pour une force ionique 0,11 dans l'iodure, la reproductibilité des mobilités était mauvaise mais toutes les mobilités étaient considérablement inférieures à celles dans le chlorure. Pour une force ionique de 0,55 d'autre part, les résultats obtenus en double dans l'iodure concordaient parfaitement.

A toutes les forces ioniques comparables, les mobilités apparentes dans l'iodure sont inférieures à celles dans le chlorure et la différence augmente lorsque la force ionique augmente.

Dans les mélanges d'iodure et de chlorure de force ionique constante, la mobilité augmente et tend vers celle du chlorure lorsque la molarité du chlorure augmente, tandis que dans la solution de phosphate de force ionique 0,11 on a trouvé les mobilités les plus élevées de cette série.

TABLEAU II

Mobilités du polyglutamate de sodium dans divers solvants de forces ioniques différentes

Composition du solvant Force ionique				Force ionique totale	Mobilité $cm^2\ v^{-1}\ s^{-1} \times 10^5$	
NaCl	NaBr	NaI	Phosphate		descendante	ascendante apparente
0,1	«	«	0,01	0,11	15,55	17,98
0,07	«	0,03	0,01	0,11	15,68	17,20
0,03	«	0,07	0,01	0,11	13,12	15,38
«	«	0,1	0,01	0,11	11,32	14,69
«	0,1	«	0,01	0,11	15,34	16,63
«	«	«	0,11	0,11	17,93	19,71
0,5	«	«	0,05	0,55	11,51	12,22
«	«	0,5	0,05	0,55	5,69	7,42
1,0	«	«	0,1	1,1	8,89	9,14

5. — (*a*) Viscosité-Partie expérimentale.

On a préparé les solutions-mères en ajoutant une solution de chlorure ou d'iodure de sodium dans des parties aliquotes d'une solution de polyglutamate de sodium dissous dans un tampon au phosphate. De cette façon il n'y a pas d'erreur de concentration dans la comparaison entre ces solvants. Les molarités des diverses solutions et les quantités prises ont donné des solutions de force ionique 0,11 avec la distribution habituelle d'halogénure et phosphate. Les solutions-mères de polyglutamate étaient filtrées sur filtre de porosité 3 et les solutions pour les estimations de viscosité préparées par addition, en poids, des solutions-mères filtrées aux solvants filtrés. Les mesures de viscosité ont été faites dans le viscosimètre Ostwald n° 1 (B. S. S. 188) à 20° C.

5. — (*b*) Résultats de la viscosité.

Les mesures de viscosité ont été limitées jusqu'à présent à celles dans les solutions de chlorure et d'iodure. Les résultats sont donnés dans le tableau III où la viscosité spécifique réduite est donnée en fonction de la concentration (gm/100 ml). Aux concentrations supérieures à 0,1 %, les trois points dans chaque solvant sont co-linéaires et l'extrapolation à partir de ces points conduit à des viscosités intrinsèques identiques de 5,65 dans les deux solutions de chlorure et d'iodure de sodium. Aux concentrations inférieures à 0,1 %, les points expérimentaux ne tombent pas sur la ligne droite, bien que, à l'exception des points à la concentration la plus basse, 0,01 %, les différences entre les points dans les deux solvants à la même concentration soient 2 % ou moins des valeurs des viscosités spécifiques réduites obtenues. Il sera nécessaire de faire d'autres recherches pour confirmer que les déviations dans les régions de hautes et basses concentrations sont réelles, mais les résultats montrent avec certitude que, entre 2 et 3 %, le comportement de la viscosité est identique dans l'iodure et le chlorure de force ionique 0,11.

TABLEAU III

Relation entre la viscosité spécifique réduite et la concentration pour le polyglutamate de sodium dans une solution d'iodure ou de chlorure de sodium de force ionique 0,11

Concentration g/100 ml	$\frac{\eta\ \text{sp.}}{c}$ NaCl	$\frac{\eta\ \text{sp.}}{c}$ NaI
0,216	6,93	6,80
0,162	«	6,50
0,160	6,59	«
0,122	«	6,32
0,118	6,36	«
0,0645	«	5,88
0,0642	5,97	«
0,0430	5,70	5,73
0,0195	5,42	5,52
0,0102	5,54	5,72

6. — (*a*) Diffusion-Partie expérimentale.

Les études de diffusion ont été effectuées en utilisant un diffusiomètre à interférences de Gouy, tout à fait semblable à celui décrit par Gosting, Hanson, Kegeles et Morris (10) ; la cellule et le dispositif de formation de la frontière étaient du même modèle que ceux décrits par Coulson, Cox, Ogston et Philpot (11), Ogston (12) et Creeth (13).

La cellule et le dispositif de formation de la frontière étaient presque complètement immergés dans un bain d'eau maintenu à 25 ± 0,01° C. Les solutions étaient préparées en dissolvant la matière séchée à congélation dans le tampon approprié, suivi d'une dialyse pendant un minimum de 60 h à + 2° C, puis par une dialyse avec légère agitation pendant 12 h à température ambiante avant de les transférer dans la cellule de diffusion.

Les coefficients de diffusion ont été calculés à partir des mesures des positions des minima les plus bas des figures d'interférences de Gouy par la formule de Kegeles et Gosting (14)

$$D = \frac{(j_m \lambda b)^2 (e^{-z_j^2})^2}{4\pi \gamma_{j0}^2 t}$$

dans laquelle j_m est donné par

$$j_m = \frac{a(n_s - n_o)}{\lambda},$$

n_s et n_o étant les indices de réfraction de la solution et du solvant, a la largeur de la colonne de diffusion dans la direction du faisceau lumineux et λ la longueur d'onde de la lumière utilisée pour l'observation. j_m peut être déterminé expérimentalement en observant la somme du nombre intégral de franges et de fraction de franges qui, ensemble constitue le réseau d'interférences (voir, par exemple, Gosting et coll. (10), Coulson (11). b est la distance optique du centre de la cellule de diffusion à la plaque photographique et t est le temps s'écoulant entre la formation d'une frontière extrêmement nette et le moment de l'observation. γ_{j0} est la distance du minimum le plus bas à la position normale de l'image de la fente. La quantité $e^{-z^2 j}$ a été obtenue à l'aide des tableaux de $e^{-z^2 j}$ en fonction d'une fonction $f(z_j)$ où

$$f(z_j) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0 e^{-\beta^2} d\beta - \frac{2}{\sqrt{\pi}} z_j e^{-z_j^2}$$

et où $f(z_j)$ était tirée du calcul des conditions d'interférences en utilisant l'intégrale d'Airy [voir Gosting et Morris ([15])].

Le coefficient de diffusion ainsi calculé est équivalent au coefficient de diffusion hauteur-aire D_A mais de plus, dans deux expériences dans l'iodure et le chlorure à fortes concentrations, les réseaux d'interférences ont été analysés plus complètement et on a calculé le coefficient de diffusion « moyenne arithmétique » [Ogston ([16])].

En plus de l'évaluation de j_m alors que la frontière devient nette, des valeurs moins précises de $j_m(j'_m)$ ont été dérivées des figures de Gouy à différents stades des expériences de diffusion. De petites différences dans la partie fractionnée de j'_m comparé à j_m ont été observées ($j'_m < j_m$) et les valeurs des coefficients de diffusion que l'on donne ont été calculées avec les valeurs constantes de j'_m que l'on obtient pendant la dernière partie des essais.

6. — (*b*) Résultats de la diffusion.

Les coefficients de diffusion du polyglutamate de sodium dans des solutions de force ionique 0,11 corrigés pour l'eau à 20° C, sont représentés en fonction de j'_m sur la figure 2 *a*. j'_m est proportionnel, dans un solvant donné, au changement total de la concentration en polyglutamate à travers la frontière : les parties de réfraction dues au polyglutamate de sodium dans l'iodure et le chlorure de sodium de force ionique 0,11 sont identiques et l'échelle de concentration de la figure 2 *a* se rapporte à ces solvants et aussi au phosphate si la partie de réfraction qui lui est due est inchangée dans ce solvant.

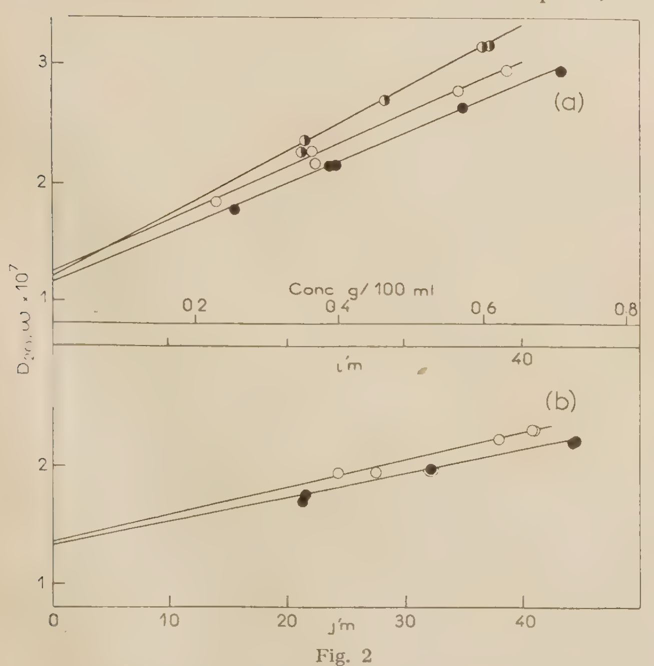


Fig. 2

a) Coefficients de diffusion $D_{20,w}$ du polyglutamate de sodium en fonction de j'_m et de la concentration (voir texte). Cercles pleins dans le chlorure de sodium I = 0,11 ; cercles simples dans l'iodure de sodium I = 0,11 ; cercles à moitié pleins dans le tampon au phosphate I = 0,11.

b) Coefficients de diffusion $D_{20,w}$ du polyglutamate de sodium en fonction de j'_m. Cercles pleins dans le chlorure de sodium I = 0,55 ; cercles simples dans l'iodure de sodium I = 0,55.

Les droites tracées sur la figure 2 *a* et les valeurs de $D_{20,w,c \to 0}$ qui sont données sur le tableau IV ont été calculées par la méthode des moindres carrés. L'analyse statistique a montré que les différences des positions des intersections témoignent que la probabilité d'une coïncidence vraie est très faible. La valeur du coefficient de diffusion moyen D_A apparaît donc comme étant notablement plus élevée dans la solution d'iodure que dans celle de chlorure.

A partir des essais de diffusion pour $j'_m = 43{,}31$ dans la solution de chlorure et $j'_m = 38{,}72$ pour la solution d'iodure, on a calculé les valeurs de la moyenne arithmétique de la constante de diffusioa et on a trouvé qu'elles étaient de 3,643 γ (comparé à $D_{A,20,w} = 2{,}959$) et 3,769 (comparé à $D_{A,20,w} = 2{,}957$) respectivement dans le chlorure et l'iodure. Les rapports de la moyenne arithmétique aux coefficients de diffusion hauteur-aire ont ainsi été trouvés égaux à 1,23 dans la solution de chlorure et 1,27 dans la solution d'iodure.

En outre, pour ces expériences, la déviation de frange relative, Ω, quantité représentant la déviation de la position d'une frange par rapport à la position qu'elle occuperait dans une diffusion idéale avec un seul soluté de j_m égal, a été calculée et portée sur un graphique en fonction de $f(\zeta)$, le nombre de franges réduites, ainsi qu'il est décrit par Akeley et Gosting ([17]). Les résultats sont mis en évidence sur la figure 3 qui montre que les amplitudes des déviations sont d'un ordre plus élevé que celles données par Akeley et Gosting pour quelques mélanges simples. Les déviations sont aussi beaucoup plus grandes que celles trouvées pour une diffusion de saccharose (fig. 3), quoique celles-ci révèlent que la cellule de diffusion n'est pas d'aussi bonne qualité que celle utilisée par Akeley et Gosting (*loc. cit.*).

Les pentes des courbes de la figure 3 sont fortes pour les deux valeurs $f(\zeta) = 0$ et $f(\zeta) = 1$, ce qui indique (si l'on peut interpréter ceci comme un système simple à trois composants) qu'il y avait des impuretés à coefficients de diffusion à la fois plus fort et plus faible que celui du soluté principal. Les maxima des deux courbes se trouvent dans la région $f(\zeta) = 0{,}2$ à 0,25 et sont d'amplitudes différentes, mais, tant qu'on n'aura pas fait d'autres analyses, on ne pourra pas évaluer la signification de cette différence. Les courbes à $f(\zeta) > 0{,}6 < 1{,}0$ (où on

peut s'attendre à des effets dus aux impuretés à coefficient de diffusion élevé) sont très semblables et ne se distinguent probablement pas si l'on tient compte des erreurs d'expérience.

AKELEY et GOSTING [17] ont insisté sur le fait que, pour des diffusions de protéines réelles, les déductions quantitatives à partir de telles analyses sont limitées, en l'absence d'informations complémentaires concernant les impuretés, à une évaluation de différents

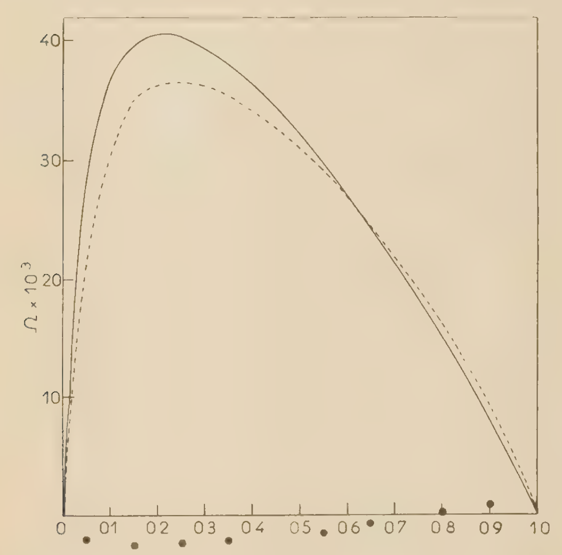


Fig. 3. — Diagrammes de déviation relative des franges du polyglutamate de sodium. Ligne continue, dans le chlorure de sodium I = 0,11 ; ligne en pointillé dans l'iodure de sodium I = 0,11 ; cercles pleins, saccharose dans la même cellule.

coefficients moyens de diffusion. Le polyglutamate, de plus, est un exemple de système polydispersé fortement chargé, dont les coefficients de diffusion dépendent beaucoup de la concentration, si bien qu'on ne peut déduire que peu de choses des courbes de la figure 3, même dans un sens comparatif, excepté que l'accroissement de D_A et D, *moyenne arithmétique*, en passant du chlorure à l'iodure, ne peut pas, à ce stade, être considéré comme étant accompagné par un changement notable de la dispersion des coefficients de diffusion.

La figure 2 *b* met encore plus en évidence une différence des coefficients de diffusion D_A entre l'iodure et le chlorure ; sur cette figure les coefficients de diffusion $D_{20, w}$ dans les solutions de chlorure de sodium et d'iodure de sodium, chacune de force ionique 0,55 sont donnés en fonction de j'_m. Les droites tracées sur la figure 2 *b* et les valeurs de $D_{20, w, c \to 0}$ qui figurent dans le tableau IV ont été calculées par la méthode des moindres carrés.

TABLEAU IV

Valeurs de $D_{20, w, c \to 0}$ du polyglutamate de sodium dans divers solvants. (cm^2/s)

Solvant	$D_{20, w, c \to 0} \times 10^7$
I = 0,1 NaI, + I = 0,01 PO_4	1,216
I = 0,1 NaCl, + I = 0,01 PO_4	1,117
I = 0,11 PO_4	1,163
I = 0,5 NaI, + I = 0,05 PO_4	1,337
I = 0,5 NaCl, + I = 0,05 PO_4	1,290

La différence proportionnelle entre l'iodure et le chlorure est cependant, à cette force ionique plus élevée, considérablement réduite. Comme on s'y attendait, puisqu'un accroissement de la force ionique est suivi par des réductions de dimension et de viscosité intrinsèque, les valeurs de D_A à une force ionique de 0,55 sont plus fortes que celles à 0,11.

7. — Conclusion :

Electrophorèse

La discussion des résultats des expériences d'électrophorèse est basée sur l'acceptation ou la non-acceptation des mobilités calculées à partir des positions des frontières perturbées. Les formes physiques des frontières dans les expériences avec I = 0,1 NaCl et I = 0,03 NaI + I = 0,07 NaCl étaient semblables et les perturbations de frontière dans le bromure de sodium étaient beaucoup moins marquées que dans l'iodure. Dans ces derniers essais, les mobilités obtenues sont très voisines de celles obtenues dans le chlorure : d'autre part quand la proportion d'iodure dans les essais avec solvant mélangé est augmentée à 0,07, les perturbations étaient marquées, comme l'était la diminution de la mobilité. En outre, si l'on exclut l'effet de l'ion spécifique, il ne semble pas à première vue y avoir de raison pour laquelle les effets de sel qui modifient par exemple l'épaisseur de la double couche ou les effets de sel qui modifient la migration électrophorétique de la frontière (voir par exemple LONGSWORTH [18]) différeraient dans l'iodure, le bromure et le chlorure, puisque les rayons de ces ions hydratés sont presque identiques [I^- = 1,92 Å, Br^- = 1,89 Å, Cl^- = 1,93 Å, voir ABRAMSON, MOYES et GOVIN [19]], de même que les conductances d'ion à la limite [I^- = 76,8, Br^- = 78,3, Cl^- = 76,34, voir HARNED et OWEN [20]]. D'autre part, si l'ion spécifique a une influence, les effets qui modifient réellement la charge sur la macromolécule, sont notablement et constamment différents dans ces trois solvants et, s'il existait une corrélation entre les différences du comportement à la sédimentation et à l'électrophorèse, on aurait pu s'attendre à une diminution de la mobilité du polyglutamate dans le

bromure, si la faible valeur de la mobilité dans l'iodure était réelle.

Sans pouvoir décider et en attendant d'autres recherches, il semble raisonnable d'exclure les chiffres de mobilité obtenus à partir des frontières fortement perturbées dans l'iodure et d'admettre que les vraies mobilités dans l'iodure, le chlorure et le bromure sont identiques pour une force ionique donnée et qu'elles sont de l'ordre de $15{,}5 \times 10^{-5}$ cm^2.v^{-1}.s^{-1}.

Effets de frottement et diffusion

Il y a une difficulté considérable à concilier les valeurs trouvées par $D_{20,\,w,\,c \to 0}$ (tableau IV) dans les solutions d'iodure de sodium et de chlorure de sodium de force ionique 0,11, qui indiquent une valeur de D_A environ 10 % plus forte dans l'iodure, avec le comportement de la viscosité dans ces mêmes solvants. Puisque le coefficient de friction est proportionnel à la puissance 1/3 de la viscosité intrinsèque, le fait que les valeurs $\frac{\eta_{sp}}{c}$ observées dans l'iodure et le chlorure soient presque semblables indiquerait seulement de légères différences entre f_0 et donc D_0 dans ces solvants. L'écart peut être dû soit au fait que les résultats de viscosité ont été obtenus pour des concentrations plus faibles (0,01 à 0,2 %) que celles utilisées pour les essais de diffusion (0,8 à 0,2 %) et que l'on a admis une extrapolation linéaire à partir des points expérimentaux de diffusion, à concentration zéro, ou la différence ne peut être qu'une différence apparente si la valeur moyenne D_A des coefficients de diffusion ne convenait pas pour de telles comparaisons, et quoique les rapports de D, *moyenne arithmétique*, à D_A soient approximativement identiques à hautes concentrations, la relation qui lie ces rapports à la concentration, s'il y en a une, n'est pas connue à l'heure actuelle.

Sédimentation

Kent, Record et Wallis [1] ont discuté la nature de la particule qui sédimente et ont conclu qu'elle comprend le polyélectrolyte hydraté avec le cation qui y est lié, dans une proportion qui est déterminée par le degré de formation de paires d'ions à la force ionique considérée. Si la formation de paires d'ions est constante à une force ionique donnée et indépendante de l'anion, le poids moléculaire (comme indiqué par le poids moyen approprié) de la particule sera alors constant. Des études de dispersion de la lumière (dont il n'est pas rendu compte ici) indiquent que le poids moléculaire du polyglutamate de sodium n'est pas modifié dans les solutions d'iodure et de chlorure de force ionique 0,11 et l'identité des viscosités intrinsèques dans ces solvants est compatible avec des degrés identiques de formation de paires d'ions. Comme Schachman et Lauffer [21] l'ont montré, si l'hydratation est faible ($h/m <$ I, où, dans la notation de ces auteurs, hg. de solvant sont maintenus par la particule de masse m) et si la particule sédimente dans un milieu de faible différence de densité (par exemple sel 0,1 N) l'application de la formule de Svedberg

$$M = RTs/D(1 - V_{\rho s})$$

donnera une évaluation des poids moléculaires voisine du poids moléculaire non hydraté de la particule. Dans de telles conditions, les valeurs de s/D seront donc, en l'absence d'autres effets, constantes dans des solvants tels que l'iodure de sodium, le bromure et le chlorure de sodium de force ionique 0,11. Les essais de viscosité n'indiquent pas un changement de D (et donc de s) dans ces solvants tandis que l'acceptation des valeurs de D_A laisse attendre une valeur de s plus élevée dans l'iodure que dans le chlorure. Le tableau I montre que les valeurs de $s_{20,\,w}$ sont dans l'ordre I < Br < Cl, et même si les valeurs de $s_{20,\,w\,c \to 0}$ dans l'iodure, le bromure et le chlorure sont fausses par suite d'une extrapolation linéaire injustifiée, il reste des différences réelles entre les vitesses de sédimentation observées pour de faibles concentrations de soluté c, 0,05 % dans ces solvants dans des conditions où les effets de charge primaire sont négligeables.

La valeur de $D_{20,\,w,\,c \to a}$ du polyglutamate dans le tampon au phosphate de force ionique 0,11 est voisine et légèrement plus forte que la valeur correspondante dans la solution de chlorure (tableau IV) et des considérations similaires montreront des valeurs approximativement identiques de $s_{20,\,w,\,c \to 0}$ dans ces solvants. Le tableau I montre que ceci n'est pas réalisé expérimentalement, mais les différences ne peuvent pas être discutées de façon constructive tant que l'on n'aura pas mieux étudié le comportement de la viscosité et de la sédimentation dans les solutions de sel dibasique.

Si l'on ne se trouve pas dans les conditions de Schachman et Lauffer [21], et si l'on admet *a priori* les valeurs de $h/m \sim 10$ pour le polyglutamate à I = 0,11, on peut alors prédire des différences dans les coefficients de sédimentation de l'ordre et du signe observés expérimentalement dans les solutions équimolaires de chlorure, bromure et iodure, puisque ces solvants ont des densités croissantes dans l'ordre indiqué. On a cependant déduit une valeur possible pour h/m de 0,6 pour le polyglutamate dans des solutions de sel [1] I = 1,1 et un si grand accroissement de l'hydratation pour une réduction de force ionique à 0,11 semble très improbable. Il semble donc que quelque effet (autre que la flottabilité) s'oppose à la sédimentation, cette opposition étant la plus forte dans l'iodure et la plus faible dans le chlorure.

La mobilité électrophorétique est probablement identique dans l'iodure, le bromure et le chlorure et elle est approximativement égale à $15{,}5 \times 10^{-5}$ cm², $v^{-1}s^{-1}$, alors qu'il faut une valeur environ 10 fois plus grande pour la mettre dans l'équation de charge secondaire de SVEDBERG (voir référence 2, p. 23 et suiv.) si, utilisant les constantes de sédimentation ou autres appropriées, on désire prédire, avec des chances raisonnables, la grandeur de $s_{20, w, c \to 0}$ observé dans la solution d'iodure.

La mobilité électrophorétique du polyglutamate dans les conditions décrites, à une force ionique 0,11 est approximativement 3 fois celle de l'albumine de plasma de bœuf ($6{,}0 \times 10^{-5}$ cm²$v^{-1}s^{-1}$) si bien qu'il est remarquable que la valeur de $s_{20, w}$ pour cette protéine dans l'iodure ne peut pas être distinguée expérimentalement de celle dans la solution de chlorure. Il semble donc que l'ordre de grandeur de l'effet de charge secondaire observé dans le cas de l'albumine de plasma de bœuf n'excède pas celui prévu par la théorie et que soit les différences de sédimentation observées ici pour le polyglutamate sont dues à une autre cause, soit la solution de SVEDBERG pour l'effet de charge secondaire n'est pas une solution générale pour tous les modèles de molécules.

*
* *

Les auteurs tiennent à remercier pour leur aide technique M. D. DONEGAN, M. K. H. GRINSTEAD, M. P. FLEMING et M. J. A. STIRRUP.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. H. KENT, B. R. RECORD et R. G. WALLIS — *Roy. Soc. Trans. A.* (sous presse), 1957.
(2) T. SVEDBERG et K. O. PEDERSEN. — *The Ultracentrifuge*, Oxford University Press, 1940.
(3) P. BRUCE WHITE. — *Biochem. J.*, 1946, **40**, 308.
(4) G. P. GLADSTONE et P. FILDES. — *Brit. J. Exp. Path.*, 1940, **21**, 161.
(5) S. G. WALEY. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 517.
(6) E. G. PICKELS, W. F. HARRINGTON et H. K. SCHACHMAN. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1952, **38**, 943.
(7) R. TOLMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 121.
(8) DES COURDRES. — *Th. Ann. Phys. Chem.*, 1896, **57**, 245.
(9) B. R. RECORD et R. G. WALLIS. — *Biochem. J.*, 1956, **63**, 443.
(10) L. J. GOSTING, E. M. HANSON, G. KEGELES et M. S. MORRIS. — *Rev. Sci. Instrum.*, 1949, **20**, 209.
(11) C. A. COULSON, J. T. COX, A. G. OGSTON et J. St. L. PHILPOT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **A 192**, 382.
(12) A. G. OGSTON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **A 296**, 272.
(13) J. M. CREETH. — *Biochem. J.*, 1952, **51**, 10.
(14) G. KEGELES et L. J. GOSTING. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2516.
(15) L. J. GOSTING et M. S. MORRIS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1998.
(16) A. G. OGSTON. — *Biochem. J.*, 1949, **45**, 189.
(17) D. F. AKELEY et L. J. GOSTING. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5685.
(18) L. G. LONGSWORTH. — *J. Phys. Chem.*, 1947, **51**, 171.
(19) H. A. ABRAMSON, L. S. MOYER et M. H. GORIN. — *Electrophoresis of Proteins*, p. 125, Reinhold Pub. Corp., New-York, 1942.
(20) H. S. HARNED et B. B. OWEN. — *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, p. 172, Reinhold Pub. Corp., New-York, 1950.
(21) H. K. SCHACHMAN et M. LAUFFER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4226.

DISCUSSION

G. S. Park. — AMBROSE et HANBY ont montré que le polyglutamate de méthyle existe sous deux formes dans divers solvants. L'auteur pense-t-il que cela puisse se produire avec les sels de sodium et rendre peut-être compte de certaines des différences qu'il a observées.

R. G. Wallis. — Toutes les données actuellement en notre possession suggèrent que le polyglutamate se présente probablement, à cette force ionique, comme un polyélectrolyte linéaire enroulé au hasard, et il n'y a pas de fait expérimental suggérant des formes différentes qui seraient favorisées. Si l'on invoque cette hypothèse pour expliquer des comportements différents à la sédimentation, dans un iodure et dans un chlorure, on devrait sûrement s'attendre aussi à observer une variation du comportement pour la viscosité.

P. Grabar. — Nous avons observé des diagrammes électrophorétiques « en dents de scie » dans de la gélatine + urée ; ces diagrammes ressemblent à ceux que vous décrivez. On pourrait penser à une influence du grand nombre de groupements carbonyles dans les deux cas.

En ce qui concerne l'influence des différents sels, je pense que le Dr ONCLEY pourrait peut-être prendre la parole pour discuter cette question, car il semble qu'il y a de nombreux cas où des différences ont été observées avec des protéines « classiques ».

R. G. Wallis. — Le but de la partie électrophorétique de ce travail était d'établir s'il y avait ou non une augmentation marquée de la mobilité du polyglutamate en solution dans un iodure par rapport à une solution dans un chlorure. Nous avons conclu que tel n'est pas le cas. Jusqu'à présent, nous n'avons pas pu trouver la raison de l'instabilité de la surface de séparation dans un iodure. L'indication, par M. GRABAR, d'un comportement analogue de la gélatine dans des systèmes à base d'urée implique peut-être que l'urée joue ici le rôle bien connu de briseur de liaisons hydrogène, et il serait très intéressant de voir l'effet de l'urée sur le comportement électrophorétique par viscosimétrie du polyglutamate.

J. L. Oncley. — Dans le cas de certaines protéines, en particulier la sérumalbumine, les propriétés de la protéine dépendent beaucoup des interactions avec les anions dans la

solution. Le travail du Dr G. Scatchard et autres a montré une différence de l'ordre de 50 dans la liaison de Cl^- et de I^-. Ces différences témoigneraient d'une différence considérable du coefficient d'activité de l'albumine dans ces deux électrolytes.

Il semble possible que les solutions d'acide polyglutamique présentent le même effet. Je crois que les polymères positivement chargés de polyvinylpyridone manifestent cet effet dans une large mesure.

R. G. Wallis. — Il y a possibilité d'existence de degrés d'interaction différents du polyglutamate avec les anions chlorure ou iodure, et il est important pour nous d'avoir des informations à ce sujet. Jusqu'à présent, nous n'avons fait aucune expérience pour mesurer directement la consommation d'anions, mais nous comptons le faire. Cependant il n'est pas aisé de voir comment une différence entre les degrés de combinaison des anions, dans le cas des iodure et chlorure, pourrait expliquer tous les résultats que nous avons présentés.

RESOLUTION DES ANTIPODES OPTIQUES PAR DIFFUSION DANS DES MILIEUX LIQUIDES ASYMÉTRIQUES D'UN POINT DE VUE MOLÉCULAIRE

par Vittorio CARASSITI

[*Université de Bologne* (*Italie*)]

RÉSUMÉ

Un sel complexe racémique [Co.en$_3$]Cl$_3$, a été séparé en isomères optiques selon les méthodes de la chimie ordinaire, et on a fait diffuser les antipodes dans des solutions de sucres doués d'activité optique ; tandis que par diffusion dans l'eau (solvant dépourvu d'activité optique) les coefficients intégraux de diffusion conservent les mêmes valeurs, il a été démontré que la vitesse de mouvement dans les liquides asymétriques dépend de l'influence de la symétrie, et que la différence de vitesse augmente avec la concentration du composé asymétrique.

La méthode de relèvement expérimental est la méthode des gradients de l'indice de réfraction, selon laquelle la courbe de distribution du gradient est justiciable, dans le cas de la diffusion d'une substance uniforme, de la fonction de distribution de Gauss ; on peut montrer que, pour la diffusion d'une solution contenant deux (ou plus) composants uniformes, on doit obtenir une courbe qui admet encore un axe de symétrie ; mais cette courbe est composée, du fait que la somme de plusieurs courbes normales n'est pas normale.

On mesure aussi la vitesse de diffusion du complexe racémique dans un milieu doué de la même asymétrie ; on peut démontrer la résolution en les antipodes, par une analyse statistique et successive des courbes obtenues en fonction du temps.

Nous avons démontré par ailleurs, par une méthode expérimentale, qu'il est possible de mettre en évidence une différentiation de deux antipodes optiques par simple diffusion des isomères dans un milieu liquide asymétrique du point de vue moléculaire [1] ; c'est-à-dire que la symétrie du fluide « solvant » impose des interactions spécifiques qui dépendent de la symétrie relative des espèces chimiques intéressées dans le phénomène irréversible de diffusion.

Dans le mémoire cité, nous avons prouvé que les antipodes optiques du chlorure de cobalti-tri-éthylènediamine [Co.en$_3$]Cl$_3$, qui ont été séparés par voie chimique avec la formation des chlorures-tartrates, ont des vitesses différentes de diffusion dans les solutions contenant des composés asymétriques responsables du pouvoir rotatoire tel que le saccharose, tandis que le coefficient intégral de diffusion prend la même valeur pour les deux isomères dans l'eau.

On peut voir, dans le tableau ci-dessous qui résume les données de ces expériences seulement pour les solutions de saccharose, que la différence entre les coefficients des antipodes tend vers 0 pour $c = 0$.

Dans le cas d'un cylindre de section uniforme et de longueur infinie, qui réalise les conditions expérimentales normales d'une diffusion parvenue à un état tel que les concentrations aux extrémités de

Concentration du saccharose	[Co.en$_3$] Cl$_3$.H$_2$O dextrogyre — Nombre de mesures	D 10^7 cm^2.s^{-1} (moyen)	Ecart carré moyen entre les mesures	[Co.en$_3$] Cl$_3$.H$_2$O lévogyre — Nombre de mesures	D 10^7 cm^2.s^{-1} (moyen)	Ecart carré moyen entre les mesures
0,0000	4	0,522	0,003	4	0,519	0,006
	5	0,518	0,004			
0,2921	6	0,416	0,003	4	0,433	0,002
	4	0,420	0,001	6	0,431	0,001
0,3506	4	0,402	0,002	4	0,408	0,006
	4	0,395	0,001	5	0,415	0,002
0,4674	5	0,331	0,002	3	0,354	0,000
	5	0,339	0,004	5	0,377	0,006
	4	0,332	0,003	5	0,359	0,004
0,5843	4	0,290	0,003	3	0,321	0,008
	5	0,307	0,004	4	0,341	0,002
	4	0,305	0,001	5	0,340	0,003
0,7011	5	0,265	0,003	6	0,295	0,003
	5	0,282	0,004	5	0,306	0,002

la cuve restent inaltérées, avec les positions :

$c = c_1$ à la hauteur dans la cuve : $x > 0$ (par $t = 0$)
$c = c_0$ à la hauteur dans la cuve : $x < 0$ (par $t = 0$)

la résolution de l'équation différentielle donne la distribution du gradient de concentration à l'instant t :

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_1 - c_0}{2\sqrt{\pi D t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (1)$$

Si l'indice de réfraction est en relation linéaire avec la concentration :

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_1 - n_0}{2\sqrt{\pi D t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2)$$

où n_1 et n_0 sont les indices de réfraction des solutions de concentration c_1 et c_0 respectivement.

***

Comme on le voit par les mesures et les calculs de O. Lamm ([2]) dans son travail fondamental sur la méthode à échelle (KCl : concentration = 0,1 N), la dérivation de O. Wiener ([3]) est valable pour des solutions diluées même sans la supposition d'une allure linéaire.

Dans notre cas, la relation entre l'indice de réfraction et la concentration, pourra s'écrire sous la forme :

$$\Delta n = n_1 - n_0 = ac - bc^2$$

avec un terme en carré de la concentration ; a et b sont deux constantes dont la seconde a une valeur absolue normalement inférieure ([4]).

L'équation différentielle qu'on peut en tirer :

$$\frac{dn}{dc} = a - 2bc$$

peut prendre une allure linéaire avec c, car il faut remarquer que les mesures de diffusion sont faites à $c = 0{,}0030$, c'est-à-dire à une concentration moyenne $c = 0{,}015$:

$$\frac{dn}{dc} = a - 0{,}03b$$

Il en résulte que, si l'on admet l'équation précédente, il est possible de calculer l'erreur relative :

$$r = \frac{\left(\frac{dc}{dx}\right)_m - \frac{dc}{dx}}{\frac{dc}{dx}} = \frac{a - 2bc}{a - 0{,}03b} - 1$$

et de déterminer ses valeurs le long de la courbe de diffusion :

pour $c = 0{,}015$ $\quad r = \frac{a - 0{,}03b}{a - 0{,}03b} - 1 = 0$

pour $c = 0$ $\quad r = \frac{a}{a - 0{,}03b} - 1 = \frac{0{,}03b}{a - 0{,}03b}$

pour $c = 0{,}03$ $\quad r = \frac{a - 0{,}06b}{a - 0{,}03b} - 1 = -\frac{0{,}03b}{a - 0{,}03b}$

On observe que, pour les courbes de diffusion symétriques, l'erreur au point de maximum de la courbe ($c = 0{,}015$) est nulle ; pour $c = 0$ et pour $c = 0{,}03$ (solvant et solution originelle) l'erreur est à sa valeur maximum, égale aux deux points (extrémités de la courbe) en valeur absolue, mais de signe opposé ; quoi qu'il en soit, l'erreur est très petite par rapport aux valeurs relatives des coefficients a et b, et est d'un ordre de grandeur qui rentre dans les erreurs expérimentales.

Pour deux points de la courbe, quels qu'ils soient, mais symétriques par rapport à l'ordonnée maximum, on peut calculer l'erreur en introduisant l'expression de la concentration, $0{,}03\,\alpha$ et $0{,}03\,(1 - \alpha)$:

$$r_1 = \frac{0{,}03b(1 - 2\alpha)}{a - 0{,}03b}$$

$$r_2 = \frac{-0{,}03b(1 - 2\alpha)}{a - 0{,}03b} = -r_1$$

Remarquons alors que le point maximum n'est pas modifié, et que les écarts imposés sont de grandeur négligeable : les erreurs se compensent dans le cas de méthodes normales de calcul des constantes à partir des propriétés de la courbe des gradients.

Enfin, dans le cas où la fonction de l'indice de réfraction comprendrait un terme cubique :

$$\Delta n = ac - bc^2 - dc^3$$

l'équation générale se modifierait, de façon approximative :

$$r = \frac{a - 2bc - 3dc^2}{a - 0{,}03b - 0{,}000675} - 1$$

et l'erreur maximum augmenterait d'une quantité petite et négligeable :

$$r_{c=0} = -\frac{0{,}03b + 0{,}000675d}{a - 0{,}03b - 0{,}000675d}$$

Quant à la méthode d'expérimentation sur des solutions d'un sel complexe, qui donne des solutions non incolores, on notera que notre expérimentation est une expérimentation par comparaison ; de plus l'usage de filtres de lumière nous *met dans des conditions* d'absorption minimum.

* * *

Étant donné qu'il est possible de traiter une courbe de diffusion, pour un composé en solution, avec la fonction de distribution de Gauss, on peut pratiquement s'attendre à des déviations par rapport à la courbe normale ; on peut prévoir que ces déviations sont d'origine différente et d'expression analytique différente.

En règle générale, on pourra avoir des courbes qui sont encore symétriques selon H_{max}, mais elles ne sont pas normales ; de plus on pourra encore avoir des courbes qui ont perdu la symétrie selon l'axe H_{max}, etc. (5).

Si nous considérons le premier cas d'anomalie, nous pourrons prévoir que, pendant la diffusion d'une solution contenant deux composants uniformes ou plus, on doit obtenir une courbe composée, où les différents composants possèdent un axe commun de symétrie (H_{max}) dans la position de la limite initiale.

Tout cela conduit à une simplification théorique considérable, mais, toutefois à l'impossibilité d'une résolution expérimentale complète et à une superposition très intime des courbes lorsque les constantes de diffusion sont du même ordre de grandeur.

D'autre part, on peut montrer aisément que la somme de deux courbes normales (ou plus) n'est pas normale [5] ; nous récrivons l'équation (2) pour un composant générique « i » avec emploi de l'équation (3) :

$$\sigma^2 = 2Dt \qquad (3)$$

$$h_i = \frac{\Phi_i}{\sigma_i\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma_i^2}} \qquad (4)$$

Additionnons les valeurs pour une série de h_i :

$$H = \sum h_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum \frac{\Phi_i}{\sigma_i} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma_i^2}} \qquad (5)$$

La courbe exprimée par (5) sera encore une courbe normale, s'il y a des valeurs de l'aire Φ_0 et de la déviation standard σ_0 qui satisfassent la relation :

$$H = \sum h_i = \frac{\Phi_0}{\sigma_0\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_0^2}} \qquad (6)$$

En développant en série les membres droits des équations (5) et (6) :

$$H = \frac{\Phi_0}{\sigma_0}\left(1 - \frac{x^2}{2\sigma_0^2} + \frac{x^4}{8\sigma_0^4} - \frac{x^6}{48\sigma_0^6} \cdots\cdots\right)$$

$$H = \sum \frac{\Phi_i}{\sigma_i}\left(1 - \frac{x^2}{2\sigma_i^2} + \frac{x^4}{8\sigma_i^4} - \frac{x^6}{48\sigma_i^6} \cdots\cdots\right)$$

on obtient, en égalant, les conditions :

$$\frac{\Phi_0}{\sigma_0} = \sum \frac{\Phi_i}{\sigma_i}$$

$$\frac{\Phi_0}{\sigma_0^3} = \sum \frac{\Phi_i}{\sigma_i^3}$$

$$\frac{\Phi_0}{\sigma_0^5} = \sum \frac{\Phi_i}{\sigma_i^5}$$

$$\cdots\cdots$$

Si l'on choisit le cas où tous les Φ_i sont égaux, c'est-à-dire où la contribution de l'indice de réfraction total et de l'aire est égale pour tous les composants de la diffusion ($\Phi_0 = n\Phi_i$) on a :

$$\frac{n}{\sigma_0} = \sum \frac{1}{\sigma_i}$$

$$\frac{n}{\sigma_0^3} = \sum \frac{1}{\sigma_i^3}$$

$$\frac{n}{\sigma_0^5} = \sum \frac{1}{\sigma_i^5}$$

dont les conditions sont vérifiées seulement par $\sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \ldots$ ce qui signifie le recouvrement et l'identité.

On peut en conclure qu'une substance non-uniforme, dans le phénomène de diffusion, donne une courbe qui n'est pas la courbe idéale des erreurs de Gauss ; il en résulte qu'une courbe symétrique, mais non normalement gaussienne, peut être expliquée par la présence d'un mélange, dont les différents composants ont des vitesses différentes de diffusion (diffusion indépendante).



Une forme d'analyse qui peut nous aider dans la recherche d'une anomalie des courbes expérimentales, pour des solutions du sel racémique pendant la diffusion dans des solutions douées d'activité optique et capables de répéter matériellement sur le mélange la résolution déjà réalisée sur les solutions des isomères isolés, est une investigation statistique étendue jusqu'au troisième moment, ou moyenne cubique de la courbe.

L'expression de la distribution du gradient, pour deux composants de diffusion, dont la concentration est c_1 et c_2, est donnée par (7), en utilisant la déviation standard au lieu de la constante de diffusion :

$$f(x) = \frac{c_1}{\sigma_1\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_1^2}} + \frac{c_2}{\sigma_2\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_2^2}} \qquad (7)$$

et le calcul des moments ν_0, ν_1, ν_2, ν_3 par intégration selon x, conduit aux équations suivantes ; l'intégrale

de la relation générale des moments :

$$= \nu_i \int_{-\infty}^{\infty} x^i f(x)dx$$

n'est pas étendue de $-\infty$ à $+\infty$, et pour cela le moment zéro ν_0 représente la moitié de l'aire sous la courbe de diffusion :

$$\nu_0 = \int_0^\infty f(x)dx = \frac{c_1}{\sigma_1\sqrt{2\pi}}\sigma_1\sqrt{\frac{\pi}{2}} + \frac{c_2}{\sigma_2\sqrt{2\pi}}\sigma_2\sqrt{\frac{\pi}{2}} = \frac{c_1 + c_2}{2}$$

$$\nu_1 = \int_0^\infty xf(x)dx = \frac{c_1}{\sigma_1\sqrt{2\pi}}\sigma_1^2 + \frac{c_2}{\sigma_2\sqrt{2\pi}}\sigma_2^2 = \frac{c_1\sigma_1 + c_2\sigma_2}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\nu_2 = \int_0^\infty x^2 f(x)dx = \frac{c_1}{\sigma_1\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sigma_1^3 + \frac{c_2}{\sigma_2\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sigma_2^3 = \frac{c_1\sigma_1^2 + c_2\sigma_2^2}{2}$$

$$\nu_3 = \int_0^\infty x^3 f(x)dx = \frac{c_1}{\sigma_1\sqrt{2\pi}}2\sigma_1^4 + \frac{c_2}{\sigma_2\sqrt{2\pi}}2\sigma_2^4 = \frac{2(c_1\sigma_1^3 + c_2\sigma_2^3)}{\sqrt{2\pi}}$$

H. NEURATH [6], dans le cas d'une couple de composants, particulièrement une protéine avec une impureté, en déduit une relation pour la déviation standard et par suite pour la constante de la courbe composée :

$$\sigma_{1,2} = -\sqrt{\frac{\pi}{8}}, \frac{2\nu_1\nu_2 - \nu_0\nu_3}{2\nu_0\nu_2 - \pi\nu_1^2} + \sqrt{\frac{\pi}{8}\left(\frac{2\nu_1\nu_2 - \nu_0\nu_3}{2\nu_0\nu_2 - \pi\nu_1^2}\right)^2 - \frac{\pi\nu_1\nu_3 - 4\nu_2^2}{4\nu_0\nu_2 - 2\pi\nu_1^2}}$$

Pour nous ce qui a le plus d'intérêt, ce sont les produits des moments et leurs relations :

$$\nu_0\nu_3 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}[c_1^2\sigma_1^3 + c_1c_2(\sigma_1^3 + \sigma_2^3) + c_2^2\sigma_2^3] \qquad (8)$$

$$2\nu_1\nu_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}[c_1^2\sigma_1^3 + c_1c_2(\sigma_1\sigma_2^2 + \sigma_1^2\sigma) + c_2^2\sigma_2^3]$$

On peut montrer immédiatement, d'après (8), que, dans le cas d'une substance monodispersée ($\sigma_1 = \sigma_2$), le produit $\nu_0\nu_3$ est égal à $2\nu_1\nu_2$; cependant, en général, nous aurons l'inégalité :

$$\nu_0\nu_3 \geqq 2\nu_1\nu_2 \qquad (9)$$

Les mesures sur le chlorure de cobalti-tri-éthylènediamine racémique ont été effectuées selon les procédés commentés en (1), en choisissant la concentration de saccharose 0,5843 M ; la solution plus dense est une solution 0,03 molale de $[Co.en_3]Cl_3$ dans une solution aqueuse de saccharose 0,5843. La solution moins dense est la même solution de saccharose 0,5843 M.

La cuve de diffusion est une cuve de CLAESSON (7), et on accomplit les mesures à la température de 1° C + 0,05, avec un appareil « Tiselius » à gradients de l'indice de réfraction (KLETT, New York) par la technique de la lentille cylindrique et de la fente diagonale de SVENSSON.

Le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose et du chlorure de cobalti-tri-éthylènediamine dextrogyre et lévogyre, est le suivant : saccharose : $[\alpha]^{20°} = +66°1$ (g 6,0000/100 cm³ de solution aqueuse).

$[Co.en_3]Cl_3.H_2O$ destrogyre : $[\alpha]_D^{20°}$
$= +152°,0$ (g. 0,6910/100 cm³. de solution aqueuse)

$[Co.en_3]Cl_3.H_2O$ lévogyre : $[\alpha]_D^{20°}$
$= -154°,2$ (g. 1,0033/100 cm³. de solution aqueuse)

On fait des observations nombreuses (photographiques) au cours du temps et, pour chaque expérience, jusqu'à des temps de 3.10^4 s environ ; on fait les mesures sur des grossissements au facteur $\cong 3$.

Les différences entre les valeurs absolues calculées de $\nu_0\nu_3$ et $2\nu_1\nu_2$ sont à peu près zéro pour la diffusion des isomères isolés dextrogyre ou lévogyre (substances uniformes), et il semble que les différences prennent des valeurs différentes pour les racémiques, mais les écarts rentrent dans l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales, tel qu'on pouvait le prévoir par un simple calcul dès (8).

Nous connaissons les concentrations des deux composants (I : I dans le mélange racémique) et le rapport des déviations standards, qu'on peut tirer du rapport des constants de vitesse de diffusion $D_2/D_1 = 0,9$ (tableau des résultats).

Si nous désignons par σ_1 la déviation standard du composant plus rapide (isomère lévogyre), les relations (8) se transforment en :

$$\nu_0\nu_3 \cong \frac{3,71}{\sqrt{2\pi}}c^2\sigma_1^3$$

$$2\nu_1\nu_2 \cong \frac{3,70}{\sqrt{2\pi}}c^2\sigma_1^3$$

La méthode est donc insuffisamment sensible.

Nous croyons plus sûre, dans ce cas, une analyse des courbes expérimentales en retenant seulement les grandes valeurs de H (petites valeurs de x) ; nous croyons plus sensible une analyse ayant un sens statistique dans le temps, et voici ce que nous proposons : si l'on choisit l'expression des ordonnées successives pour laquelle la constante est :

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t\ln\left(\frac{H_1}{H_2}\right)}$$

dans le cas particulier où x_1 et x_2 sont maintenus constants, la valeur du produit (10) doit être presque

constante :

$$K = t . ln \frac{H_1}{H_2} \qquad (10)$$

Si nous choisissons pour x_1 et x_2 deux valeurs telles que la courbe des gradients puisse être dans leur voisinage plus sensible aux déviations éventuelles de la distribution idéale de Gauss, un examen au cours du temps devrait montrer ces déviations en fonction du temps (x_1 = 0,5 et x_2 = 1,5 cm). Les mesures sont effectuées sur les grossissements photographiques, en faisant la valeur moyenne des valeurs de H lues à droite et à gauche de l'ordonnée maximum.

On procède à une interpolation par la règle des moindres carrés, en interprétant les résultats pour chaque diffusion avec une allure linéaire du type général :

$$y = a + bx$$

Nous nous bornerons à en tirer les valeurs des coefficients angulaires des droites b, par l'équation :

$$b = \frac{n\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

Dans le tableau suivant nous avons rassemblé les valeurs des coefficients angulaires b des droites « $t - t\,ln\frac{H_1}{H_2}$ » ; on a porté entre parenthèses le nombre des courbes enregistrées pour des temps différents dans chaque expérience, et résolues par la méthode que nous avons indiquée.

analyse successive de comparaison et par une interpolation qui fait la moyenne des écarts. Le fait que l'allure est descendante pour les racémiques résulte, d'un point de vue analytique, de diverses causes, savoir la variation par rapport à la normale des ordonnées H_1 et H_2 qui est une fonction de t et aussi la variation, imposée par le choix des constantes x_1 et x_2, du point d'observation relatif le long de l'axe des x. Quoi qu'il en soit, la cause physico-chimique essentielle est la non-uniformité de la solution due à la présence de deux composants dont la vitesse de diffusion est différente : la scission du racémique a été pleinement démontrée.

On pourrait faire l'objection de la présence d'une impureté (en concentration importante) se déplaçant avec une vitesse différente. Pour cette raison, on a effectué la diffusion de $[Co.en_3]Cl_3$ racémique dans l'eau plutôt que dans une solution de saccharose, et les résultats de l'expérience ont été interprétés de la même façon.

On voit que le racémique se conduit, dans un milieu dépourvu de cette asymétrie, comme une substance singulière uniforme, en annulant les effets des symétries opposées des antipodes, qui restent à l'état potentiel.

On peut vérifier la variation différente de K en fonction du temps : la résolution, que nous avions démontrée par la mesure du coefficient de diffusion des antipodes isolés, a été exécutée directement sur le racémique, en donnant de la scission une démonstration expérimentale.

Ces recherches sur l'influence de la symétrie,

Dextrogyre	Lévogyre	Racémique	
En milieu doué d'activité optique	En milieu doué d'activité optique	Eau	En milieu doué d'activité optique
— 0,0018 (1)	— 0,0001 (10)	— 0,0010 (9)	— 0,0077 (11)
— 0,0039 (12)	— 0,0009 (11)	+ 0,0008 (8)	— 0,0100 (9)
			— 0,0073 (12)
			— 0,0090 (12)
			— 0,0077 (13)
			— 0,0120 (10)
			— 0,0073 (11)

Pour d ou l $[Co.en_3]Cl_3$ la fonction « $t\,ln(H_1/H_2)$ » est pratiquement constante au cours du temps ; on a une décroissance très petite qui est plus sensible pour les valeurs calculées à des temps longs, ce qui est normal pour des expériences de diffusion interprétées à l'aide des gradients de l'indice de réfraction.

Franchement descendante est au contraire l'allure de $t ln(H_1/H_2)$ pour les diffusions des racémiques dans un milieu asymétrique, comme on peut le voir par les coefficients b : l'insensibilité de la courbe de distribution de Gauss aux petites variations de la déviation standard a été surmontée alors par une

c'est-à-dire d'un milieu dissymétrique d'un point de vue moléculaire sur la vitesse de diffusion des isomères optiques, constituent la continuation des recherches publiées par G. B. BONINO et V. CARASSITI ([8-9]) et concernant la résolution d'un racémique (β-naphtyl-benzyl-amine) en les antipodes optiques à l'aide de la chromatographie sur papier.

Ces recherches ont été exécutées à l'Institut de chimie « Giacomo Ciamician » de l'Université de Bologne (Italie), dirigé par le Pr G. B. BONINO, que je prie d'agréer mes remerciements pour ses conseils et ses discussions précieuses.

BIBLIOGRAPHIE

(1) V. Carassiti. — *Ann. Chimica*, 1956, **46**, 1112.
(2) *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis* [IV], 1937, **10**, m. 6.
(3) *Ann. Physik. Chem.* [N. F.], 1893, **49**, 105.
(4) A. E. Brodsky et J. M. Scherschewer. — *Z. Physik. Chem.*, 1933, **B 23**, 412.
(5) E. M. Bevilacqua, E. B. Bevilacqua, M. M. Bender et J. W. Williams. — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1945, **46**, 309.
(6) *Chem. Rev.*, 1942, **30**, 357.
(7) S. Claesson. — *Nature*, 1946, **158**, 834.
(8) *Nature*, 1951, **167**, 569.
(9) *Rend. Accad. Lincei* [VIII], 1950, **9**, 229.

DISCUSSION

A. Adamson. — Avez-vous procédé à des expériences en utilisant des diffusats optiquement actifs dans les solvants asymétriques ? Dans un tel cas, l'effet doit être beaucoup plus grand. Un système éventuel peut être ($Co.en_2\,Cl_2$)Cl dans un alcool asymétrique.

V. Carrassiti. — Nous avons déjà considéré le problème de la diffusion d'un complexe racémique, dextrogyre ou lévogyre, dans un milieu pur doué d'activité optique (solvant organique) ; mais étant donnée la solubilité dans l'eau de ($Co.en_3$)Cl_3, ces expériences ne peuvent être effectuées qu'en milieux aqueux.

ETUDE SUR LA DIFFUSION D'AGENTS TENSIOACTIFS

par N. SATA et H. OKUYAMA

[*Faculté des Sciences, Osaka* (*Japon*)]

SOMMAIRE

On a mesuré les coefficients de diffusion du laurylsulfate de sodium dans un vaste domaine de concentration. On a également examiné l'effet d'électrolytes en excès, celui de la température et de la différence de concentration dans la cellule de diffusion.

On sait que les alcools et esters sont partiellement solubles dans l'eau. Ces substances ont été étudiées en solution dans le chlorure de dodécyltriméthylammonium ; la nouvelle théorie que nous avons développée dans notre laboratoire permet d'expliquer d'une manière tout à fait analogue le mécanisme de la diffusion du laurylsulfate de sodium. La diffusion du laurylsulfate de sodium est imputable principalement aux ions non associés en présence d'un excès d'électrolyte aux plus fortes concentrations en détergent. Par contre, aux plus basses concentrations, les expériences montrent que la diffusion s'effectue de la manière habituelle.

I. — Introduction.

D'une manière générale, les molécules de détergents sont constituées d'une partie hydrophile et d'une partie oléophile. Par suite de cette structure elles s'associent dans les solutions aqueuses pour former des micelles au delà d'une certaine concentration, dite concentration micellaire critique (C. M. C.). Au-dessus de la C. M. C. il s'établit un équilibre entre les micelles et les ions ou molécules non associés. On pense que la vitesse d'établissement de l'équilibre est très grande car on n'a pas observé de phénomènes de vieillissement sur les propriétés massiques de la solution détergente après dilution, propriétés telles que la conductivité, la viscosité, etc. Au contraire, les propriétés de surface, telles que la tension superficielle, peuvent évoluer dans certains cas.

Un certain nombre de théories concernant la taille et la forme des micelles, ainsi que leur degré de répartition ont été proposées.

On pense généralement que se forment aux basses concentrations les micelles de Hartley qui présentent une taille optimum bien définie ([2]) et aux plus fortes concentrations des micelles géantes, micelles de Mac Bain bien orientées et organisées en feuillets, comme dans un cristal.

Certains auteurs pensent qu'on passe brusquement d'un type de micelle à l'autre lorsque la concentration augmente ([3]). Mais leurs bases sont incertaines et, même aux plus basses concentrations, il est impossible de dire si la taille de la micelle varie ou non avec la concentration.

Nous avons récemment clarifié ce problème dans notre laboratoire au cours d'une étude de l'intensité des bandes d'absorption ([4]) de micelles de détergents ayant solubilisé des molécules de colorants ([5]). Nous avons conclu que, à partir d'une certaine concentration β en micelles, le nombre de micelles reste presque constant et que c'est seulement la taille de la micelle qui augmente quand croît la concentration du détergent en solution.

Cette conclusion est valable non seulement pour les solutions de détergents anioniques, mais aussi pour les solutions cationiques et non ioniques.

Les valeurs obtenues au moyen des techniques de solubilisation, de mesures de conductivité, etc., utilisées dans des travaux antérieurs pour démontrer la constance de la taille de la micelle, ont été à nouveau analysées à la lumière de notre nouvelle théorie et il est certain que cette théorie rend compte d'une façon satisfaisante des résultats expérimentaux ([6]).

Si on prend comme exemple le laurylsulfate de sodium, quand la concentration croît à partir d'une dilution infinie, les micelles commencent à se former à la concentration $8{,}12 \times 10^{-3}$ M/l en NaLS. Puis le nombre des micelles croît presque linéairement, et lorsque la concentration en micelles (et non en molécules de laurylsulfate de sodium) atteint $1{,}2 . 10^{-4}$ M/l, les micelles croissent seulement en taille et non en nombre.

En supposant que la concentration en ions non associés en équilibre avec les micelles est constante, pour une concentration donnée en détergent (*)

(*) Car la concentration en ions non associés C'_e augmente quelque peu avec la concentration en détergent dans l'équation (1) aux grandes concentrations en laurylsulfate de sodium.

c'est-à-dire égale à la C. M. C. (C_0), nous pouvons calculer le nombre de molécules associées dans une micelle (N_m) au moyen de l'équation suivante :

$$N_m = (C - C'_0)/\beta \quad (C'_0 \gtrsim C) \qquad \text{(I)}$$

dans laquelle C est la concentration totale en laurylsulfate de sodium exprimée en M/l ; β est la concentration micellaire limite définie comme ci-dessus ; C_0 est la concentration en ions LS− non associés.

Une récente étude spectroscopique ([7]) a prouvé que lorsqu'il y a des électrolytes simples tels que le chlorure de sodium en solution, seul Co, c'est-à-dire la concentration critique des micelles, est diminuée, tandis que β n'est pas changée ; il n'en résulte qu'une faible augmentation de N_m (nombre de molécules constituant la micelle).

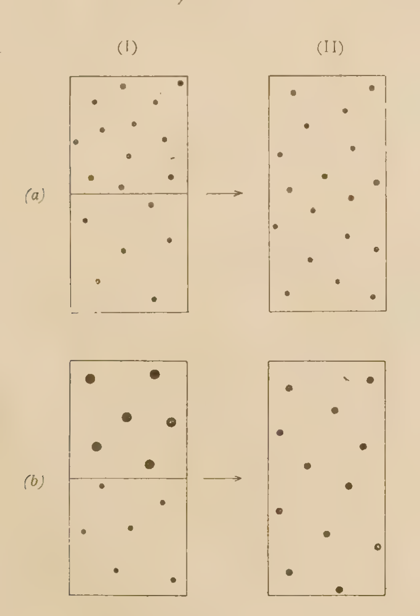


Fig. 1. — Modèle de la solution au commencement (1) et à la fin (2) de la diffusion.

a) Solution ordinaire.

b) Solution de LSNa. On ne montre ici que les micelles (*). Dans l'état réel les ions non associés de la solution apportent également leur contribution au gradient de concentration.

c) Solution d'hexane solubilisé dans les micelles de DTMA (*) L'hexane est indiqué au centre du cercle représentant la micelle de DTMA. Dans l'état de la figure 2 *c*, la diffusion de l'hexane se termine bien que les micelles aient des tailles différentes, et après une longue durée, l'hexane peut se répartir également par suite de la collision mutuelle des micelles.

(*) Les sphères représentent des micelles dans cette figure. En réalité, les micelles peuvent avoir la forme de sphères aplaties.

Ces résultats sont indiqués dans le tableau I.

Plusieurs auteurs ont mesuré les coefficients de diffusion dans les solutions de détergents dans le but de déterminer la taille des micelles au moyen de l'équation de STOKES-EINSTEIN :

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N} \qquad \text{(II)}$$

dans laquelle D est le coefficient de diffusion, η la viscosité, *r* le rayon de la particule diffusante. C'est ainsi que HARTLEY et RUNNIDES ont étudié le cas du chlorure de cetylpyridinium, LAMM, celui des sels d'acides gras et VELLER, celui du sel de sodium du di-2-hexyl-succinate sulfoné ([9, 10, 11]). Mais la diffusion du détergent est un phénomène compliqué car nous venons de voir que la taille de la micelle croît avec la concentration (*) de la solution. Le gradient de concentration est donné dans une solution ordinaire par le nombre de particules tandis que dans une solution de détergent, il dépend du nombre de molécules associées aux particules individuelles (voir fig. 1 *a* et *b*).

L'auteur a l'intention d'étudier le mécanisme de la diffusion des détergents en utilisant des solutions aqueuses de laurylsulfate de sodium et en mesurant le coefficient de diffusion, l'influence de la concentration, l'effet de l'addition de chlorure de sodium, de la température et celui de la différence de concentration dans la cellule de diffusion.

Des mesures de diffusion sur le LSNa ont été effectuées par HATIOLA et GRANATH, mais leurs déterminations sont limitées au voisinage de la C. M. C. ([12, 13, 14]).

II. — Expériences.

L'auteur a choisi le LSNa car ce produit peut être facilement purifié et a été beaucoup étudié. Le LSNa purifié était préparé à partir d'un alcool lauriqué soigneusement fractionné offert par le laboratoire de Daiichi Kogyo Seiyaku K. K.

Cet échantillon fut à nouveau purifié dans notre laboratoire par extraction à l'éther éthylique dans un Soxhlet pendant deux jours afin d'éliminer l'alcool laurique n'ayant pas réagi ; le produit obtenu fut recristallisé deux fois dans l'alcool éthylique.

Chaque solution était préparée juste avant la mesure de diffusion afin d'éviter les erreurs dues à l'hydrolyse.

La mesure de la diffusion fut effectuée par la méthode réfractométrique. Le système optique était composé d'une lentille cylindrique et d'une fente en diagonale. La cellule de diffusion était du type Neurath, acier Ni — Cr 18-8 ([15, 16]). On utilisait une

(*) MYSELS et ses collaborateurs ont mesuré le coefficient de self-diffusion des micelles de laurylsulfate de sodium marqué par un colorant. Nous ne tenons pas compte dans ce travail du coefficient de self-diffusion.

graisse siliconée afin d'éviter la perte de solutions par les joints verre-métal.

Chaque diagramme de diffusion était obtenu au moyen de plus de 10 photographies effectuées à des temps réguliers toutes les 15 ou 20 mn.

Les diagrammes de diffusion dans chaque expérience présentaient des courbes de Gauss presque normales. La relation, entre la concentration en LSNa et l'indice de réfraction de la solution était presque linéaire et ne montrait pas de point d'inflexion au niveau de la C. M. C.

Le coefficient de diffusion était calculé à partir de l'équation III :

$$D = \mu^2/2tG^2 \qquad \text{(III)}$$

dans laquelle μ est la valeur de l'abscisse au point d'inflexion sur la courbe de diffusion, dont on peut tirer aisément y à partir de la hauteur maximum du diagramme et G est l'amplification.

III. — Résultats.

On a montré expérimentalement que la vitesse de diffusion des particules colloïdales dans l'eau pure est beaucoup plus grande que ne le fait prévoir le rayon de la particule.

La valeur anormalement élevée de la diffusion du colloïde chargé est due à l'existence d'un haut potentiel électrique créé par des « gegenions » dont la diffusion est plus rapide et qui entraînent derrière eux les particules colloïdales ([17]).

Afin de tenir compte de ce facteur, les expériences de diffusion ont généralement été effectuées en présence d'un excès d'électrolyte.

Mais, dans le cas du LSNa, le gradient de diffusion est tout à fait anormal. De plus, l'addition de chlorure de sodium provoque des modifications de la valeur de N_m aux plus basses concentrations (voir tableau I). L'auteur a donc effectué les expériences de diffusion avec et sans chlorure de sodium.

TABLEAU I

Nombre de molécules associées de laurylsulfate de sodium pour différentes concentrations en laurylsulfate de sodium et chlorure de sodium

Concentration en LSNa % en poids	N_m ClNa 0	ClNa 0,05 (M/l)	ClNa 0,10 (M/l)
0,5	77	127	134
1,5	365	415	422
4,0	1 090	1 140	1 150
5,0	1 380	1 420	1 430
8,0	2 250	2 300	2 310
9,0	2 530	2 580	2 590
C. M. C. de la solution % en poids	0,233	0,060	0,034

Les coefficients de diffusion en fonction de la concentration moyenne en LSNa sont indiqués

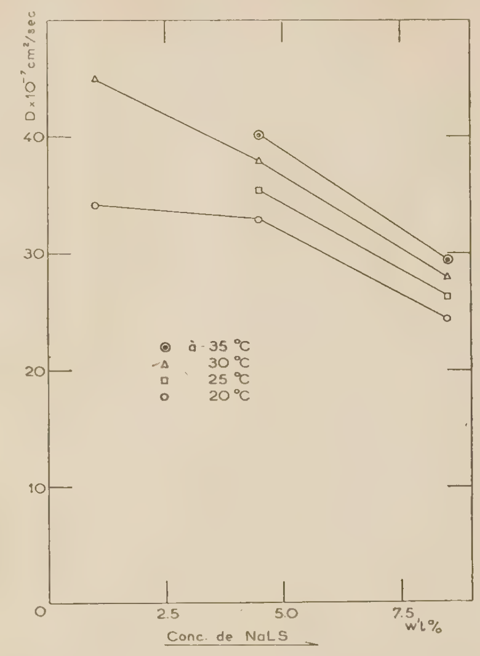


Fig. 2. — Courbe de D en fonction de la concentration dans l'eau (diff. de conc. = 1 %).

dans les figures 2 (eau pure), 3 (0,05 *m* chlorure de

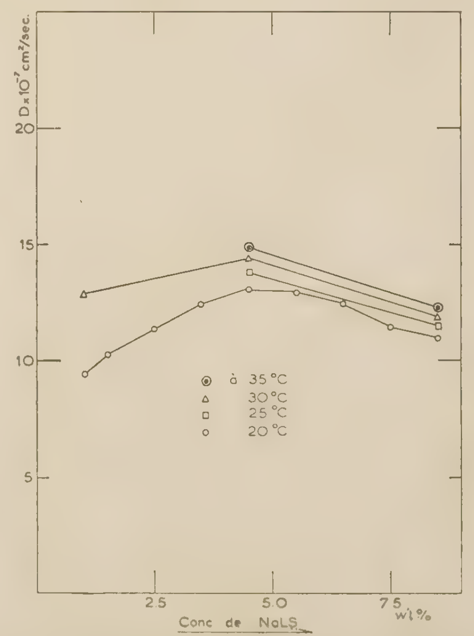


Fig. 3. — Courbe de D en fonction de la concentration dans des solutions aqueuses à 0,05 M/l en ClNa (diff. de conc 1 %).

sodium), 4 (0,10 *m*) dans lesquelles la différence de concentration initiale est constante et égale à 1,0 % ; les coefficients de diffusion aux différentes tempéra-

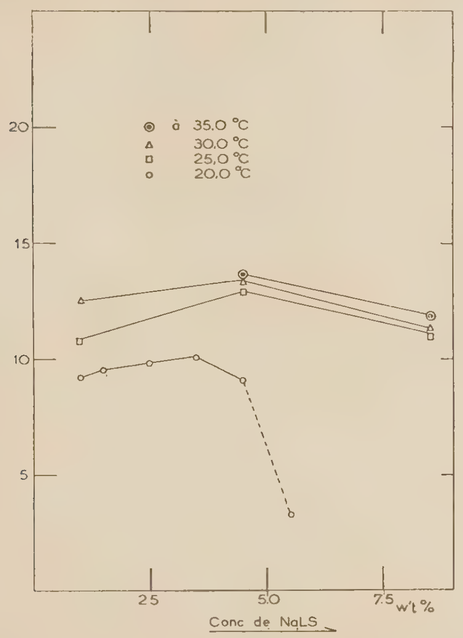


Fig. 4. — Courbe de D en fonction de la concentration dans une solution aqueuse à 0,10 M/L (diff. de conc. 1 %).

tures (20°, 25°, 30° et 35°) sont indiqués par des signes distinctifs.

Dans ce cas, les coefficients de diffusion dépendent plus étroitement de la concentration, que dans les solution ordinaires.

TABLEAU II

Effet de la différence de concentration dans la cellule sur les coefficients de diffusion

Système (C_1/C_2)	3,5/5,5	4,0/5,0	7,5/9,5	8,0/9,0
Différence de concentration	2,0	1,0	2,0	1,0
Température	25,0 C	25,0 C	30,0 C	30,0 C
NaCl M/L	D × 10^{-7} cm²/s			
0,00	38,0	35,4	33,1	27,9
0,05	14,5	13,8	13,2	11,9
0,10	13,5	12,9	12,8	11,3

La notation du système C_1/C_2 indique C_1 % en poids de la solution de LSNa dans la partie supérieure de la cellule de diffusion et C_2 % en poids de la solution de LSNa dans la partie inférieure au commencement des expériences de diffusion.

D diminue avec la concentration en LSNa dans l'eau, mais présente un optimum en présence de ClNa. Mais D est plus sensible à la concentration en chlorure de sodium, et on constate qu'il diminue rapidement avec la concentration en chlorure de sodium ; de plus, la variation de D avec la concentration est moins sensible en présence de chlorure de sodium. Dans la figure 5 est indiqué l'effet de la température ; on peut voir que D décroît avec la concentration en chlorure de sodium et avec la concentration en LSNa. Le tableau II indique la relation entre le

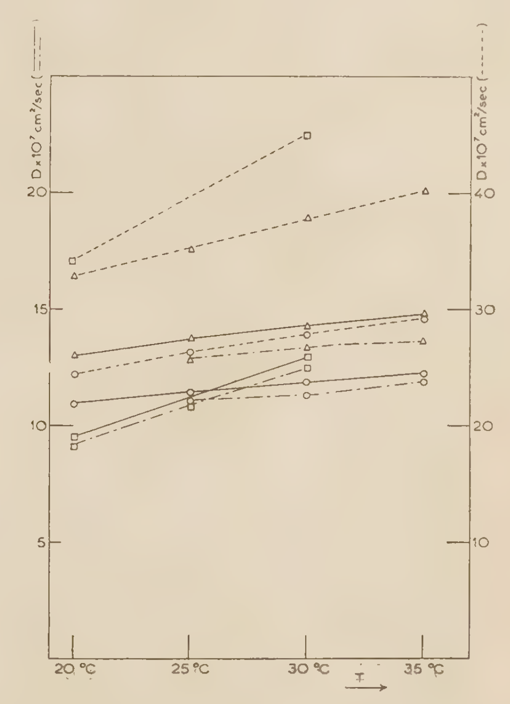


Fig. 5. — Effet de la température sur le coefficient de diffusion (diff. de conc. dans la cellule : 1,0 %).
- - - - - - - - - - dans l'eau
———————— dans la solution aqueuse 0,05 M/l en ClNa.
-·-·-·-·-·-·-·- dans la solution aqueuse 0,10 M/l en ClNa.

coefficient de diffusion et la différence de concentration initiale, dans l'expérience de diffusion. En général, les valeurs de D sont d'autant plus grandes que les différences initiales sont plus élevées.

IV. — Discussion.

La diffusion dans un système liquide comprenant deux composants a été traitée théoriquement [18].

La diffusion d'un système en équilibre, entre deux espèces de molécules fut d'abord analysée quantitativement par Tiselius qui étudia la diffusion de la carboxyhémoglobine en équilibre entre deux sortes de molécules [19].

Les systèmes étudiés ici sont plus compliqués ; ils contiennent des « gegenions », des ions non associés, des électrolytes en excès, et au moins deux sortes de micelles de tailles différentes initialement pour aboutir à l'existence d'une seule sorte de micelle.

A un stade intermédiaire, il doit exister des micelles dont la taille se situe entre ces deux extrêmes.

De plus, le nombre d'ions fixés à la micelle, l'activité des ions LS^- et Na^+ etc., aux différentes concentrations en LSNa restent à peu près inconnus. La complexité est telle qu'il est presque impossible de faire un traitement théorique quantitatif. C'est pourquoi l'auteur fera seulement quelque considération sur le mécanisme de la diffusion du LSNa.

L'auteur a déjà étudié la diffusion de « l'huile » solubilisée dans une solution de chlorure de dodecyl trimethyl ammonium (D. T. M. A.) ([20]).

Dans ces expériences, les parties inférieure et supérieure de la cellule de diffusion étaient remplies avec des solutions de D. T. M. A. ayant une concentration constante capable de dissoudre différentes quantités « d'huile ». Le gradient de concentration était donné seulement par « l'huile ». Dans ce cas, le nombre de micelles était approximativement le même dans les deux parties de la cellule (*) puisque les concentrations en D. T. M. A. étaient les mêmes. La taille des micelles dépendait des quantités d' « huile » solubilisées, et était par conséquent très différente dans les parties inférieure et supérieure.

Ce type de gradient de diffusion est tout à fait analogue à celui du LSNa seul (cf. fig. 1 c).

Quelques résultats expérimentaux sont indiqués dans le tableau III.

On est amené à conclure que l'hexane a un mécanisme de diffusion tout à fait différent de celui des alcools ou des esters.

L'hexane est insoluble dans l'eau et reste au centre de la micelle, tandis que les alcools et les esters sont partiellement solubles dans l'eau et se placent à l'intérieur des couches en palissade des micelles. Le coefficient de diffusion était très petit ($D = 10^{-7}$ cm²/s) parce que les molécules d'hexane ne peuvent diffuser qu'avec les micelles qui les enveloppent. On a trouvé expérimentalement d'une part, que la valeur de D décroît avec la taille moyenne de la micelle (liée à la concentration en « huile ») et, d'autre part qu'au commencement de l'expérience de diffusion, dans une certaine mesure, D croît avec la différence de taille des micelles.

D'autre part, le coefficient de diffusion des esters ou des alcools est notablement plus élevé que celui de l'hexane et la valeur de D dépend de la solubilité dans l'eau et de la concentration moyenne. L'auteur en conclut que ces « huiles » diffusent essentiellement sous la forme « solubilisée » par l'eau. Il existe pour ces « huiles » un coefficient de partage entre les micelles et l'eau. De plus la concentration des solutés en équilibre avec les micelles périphériques est plus grande au voisinage des grandes micelles qu'au voisinage des petites. En conséquence, les solutés diffusent

TABLEAU III

Coefficient de diffusion des « huiles » solubilisées dans la solution à 2,37 % en poids en DTMA à 25,0° C

Huile (Corps solubilisé)	Système C_1/C_2	$D \times 10^{-7}$ cm²/s	Solubilité dans l'eau
Hexane	0,6/0,1	1,90	0
	1,0/0,5	1,30	
	1,5/1,0	0,98	
	1,5/0,5	2,72	
	1,5/0,1	4,21	
Alcool amylique normal..............	2,0/1,0	15,8	2,20
	3,0/2,0	11,8	
Acétate de butyle normal.............	1,5/0,5	15,9	2,3
	2,0/1,0	15,1	
	3,0/2,0	12,6	
	4,0/3,0	9,75	
Acétate d'éthyle	2,0/1,0	102	7,56
	6,0/5,0	86,1	
	10,0/8,0	22,4	
Alcool octylique normal..............	2,0/1,0	6,15	0,059

C_1/C_2 indique que C_1 % en volume d'huile solubilisée par le DTMA se situe dans la partie supérieure de la cellule de diffusion et que C_2 % en volume d'huile se situe dans la partie inférieure au commencement de l'expérience de diffusion. La solubilité daus l'eau est exprimée en grammes de substance dans 100 g d'eau.

de la région des grandes micelles vers celle des petites. Il s'ensuit que les solutés sont continuellement approvisionnées par les grandes micelles puisqu'il existe un équilibre permanent entre micelles et solutés. La mobilité des micelles ne fait qu'apporter une contribution supplémentaire à la diffusion. Le coefficient de diffusion de ces « huiles » est de l'ordre de 10^{-6} cm²/s La cause de cette valeur relativement grande de D par rapport à celle de l'hexane dans le D. T. M. A. (10^{-7} cm²/s) est due au fait que la diffusion est effectuée par le soluté « moléculaire ».

La raison pour laquelle la valeur expérimentale de D est plus petite que la valeur théorique du soluté dans l'eau (10^{-5} cm²/s) est que le gradient de concentration réelle du soluté (activité) qui conditionne la diffusion, est plus petit que le gradient de concentration théorique par suite de la solubilisation d'une quantité considérable de soluté dans les micelles.

Nous allons voir quel est le type de diffusion du laurylsulfate de sodium. Dans le tableau IV, nous donnons les valeurs comparatives des coefficients

(*) L'effet de différents additifs sur la concentration limite des micelles (β) a été également étudiée par la méthode spectroscopique. Dans le cas de l'hexane, la valeur de β ne varie pas en présence de laurylsulfate de sodium.

de diffusion et la taille des micelles du laurylsulfate de sodium (*) et de l'hexane dans le D. T. M. A. Dans les secondes colonnes, n_1 et n_2 (correspondant aux parties supérieure et inférieure de la cellule de diffusion) indiquent le nombre de chaînes en C 12 par micelle ; deux molécules d'hexane correspondraient à une molécule de dodécane.

On a calculé n_1 et n_2 de la manière suivante : la méthode spectroscopique analogue à celle utilisée pour le LSNa donne pour le D. T. M. A. une concentration limite de micelle (β) de $1{,}2 . 10^{-4}$ M/l [5]. Le poids moléculaire du D. T. M. A. est 264 et la C. M. C. est 0,0164 M/l [21]. A partir de ces données, on obtient pour N_m (nombre de molécules contenues dans la micelle) une valeur de 610.

On calcule également le nombre de molécules d'hexane solubilisées dans une micelle à partir de la densité de l'hexane (0,65 à 25°), du poids moléculaire (86) et de la concentration limite en micelles ($1{,}2 . 10^{-4}$ M/l). Par exemple, pour une concentration de 1 % en volume d'hexane, 630 molécules d'hexane sont solubilisées dans une micelle de D. T. M. A. comprenant elle-même 610 molécules (ou ions D. T. M. A.). En conséquence, le nombre de chaînons de dodécane est de 925 par micelle. Le nombre de chaînes dodécane dans la micelle de LSNa est naturellement égal à N_m.

Pour le LSNa les valeurs données ici se rapportent à une solution de ClNa à 0,10 M/l, correspondant au potentiel de diffusion minimum des « gegenions ». Le nombre de chaînes dodécane est approximativement la mesure de ces deux micelles (**). Dans le cas du LSNa, malgré la plus grande variation de la taille moyenne des micelles $(n_1 + n_2)/2$ et de leur différence de taille $(n_1 - n_2)$ (tableau IV) la variation du rapport de D reste plus petite. De plus, la micelle de LSNa est plus grande que la micelle gonflée par l'hexane, sauf aux plus basses concentrations. En conséquence, si le type de diffusion du LSNa est le même que celui de l'hexane dans le D. T. M. A. (c'est-à-dire la mobilité due aux micelles) D prendrait une valeur faible ($< 10^{-7}$ cm^2/s) et l'influence de la concentration sur D pourrait être plus grande que ce que donnent les valeurs expérimentales.

Nous avons vu dans l'introduction que, d'une part, l'équilibre micelles-solutés est très rapide, d'autre part que la valeur de la diffusion aux fortes concentrations est de loin plus élevée que celle que pouvait faire prévoir la taille des micelles, 10 à 15×10^{-7} cm^2/s pour le laurylsulfate de sodium, valeur du même ordre de grandeur que celle trouvée pour l'alcool amylique normal ou l'acétate de butyle dans une solution de D. T. M. A. ; nous en concluons que le mécanisme de la diffusion du LSNa est tout à fait analogue à celui des « huiles » partiellement solubles dans l'eau. En particulier, on suggère que les ions non associés qui sont en équilibre avec les plus grandes micelles voisines diffusent vers les plus basses concentrations où les micelles en équilibre avec des ions non associés sont plus petites.

Le nombre d'ions non associés qui existent au voisinage des plus grandes micelles et aux plus grandes concentrations décroît par diffusion et augmente le nombre d'ions non associés situés au voisinage des plus petites micelles et aux plus basses concentrations.

Le phénomène de la diffusion provoque l'accroissement continu de la taille des petites micelles, et la diffusion cesse dès que toutes les micelles ont atteint la même taille.

Si nous faisons l'hypothèse que la diffusion se produit ainsi, l'activité des ions non associés doit croître avec la concentration totale en LSNa même au delà de la C. M. C. Il est logique de supposer que la concentration en ions non associés augmente avec

TABLEAU IV

Taille des micelles et coefficient de diffusion (à 25,0° C)

Hexane dans la solution aq. à 2,37 % en poids de DTMA			LSNa dans la solution aq. à 0,10 M/L		
Système	Nombre de chaîne de dodécane		Système	Nombre de chaîne de dodécane	
C_1/C_2	n_1/n_2	$D \times 10^{-7}$ cm^2/s	C_1/C_2	n_2/n_1	$D \times 10^{-7}$ cm^2/s
0,6/0,1	800/640	1,9	0,5/1,5	420/ 130	10,8
1,0/0,5	930/700	1,3			
1,5/1,0	1 080/930	0,98	4,0/5,0	1 430/1 150	12,8
1,5/0,5	1 080/770	2,7			
1,5/0,1	1 080/640	4,2	8,0/9,0	2 580/2 310	11,2

(*) A cette époque l'auteur avait utilisé les rayons X pour déterminer la taille des micelles [20].

(**) Les volumes occupés dans la micelle par le laurylsulfate et par le triméthyl ammonium étant à peu près les mêmes, il est possible de faire le calcul sans tenir compte de leur différence de volume. La partie la plus importante du point de vue du volume de la micelle est due à la partie « huile » (c'est-à-dire aux chaînes de dodécane).

la concentration en LSNa puisqu'ils sont en équilibre avec la micelle dont la taille croît avec la concentration. Ce point de vue est étayé par l'expérience suivante. KLEVENS a effectué l'équilibre de dialyse de détergents (y compris le LSNa) en solution dont les concentrations sont supérieures à la C. M. C., en employant une membrane de collodion dont le diamètre des pores est inférieur à celui qui permettrait le passage des micelles de détergents ([22]) ; il a observé que des micelles se forment à l'extérieur de la membrane et cet auteur trouve que la concentration finale en détergents est la même de part et d'autre de la membrane.

Afin d'expliquer cette observation, il est nécessaire de supposer que l'activité des ions non associés s'accroît continuellement avec la concentration en détergent.

En l'absence de chlorure de sodium on observe de plus grandes valeurs du coefficient de diffusion qui peuvent être dûes à l'accroissement de la concentration en gegenions; quand la concentration en LSNa augmente, même si le nombre de micelles reste le même. La petite diminution du coefficient de diffusion dans une solution 0,10 M/l en ClNa par rapport à celui trouvé pour une solution 0,05 M/l peut être due à un reste de continuité du potentiel de diffusion ou au fait que l'accroissement de l'activité des ions non associés avec la concentration en LSNa est dans une certaine mesure diminuée par l'accroissement en ClNa.

On sait que l'effet de la température sur le coefficient de diffusion est d'autant plus grand que le poids moléculaire est plus élevé ([23]). LONGSWORTH a effectué des mesures précises du coefficient de diffusion de divers solutés (poids moléculaire 60 à 68 000) à différentes températures ([24]) et a calculé l'énergie d'activation de diffusion E_T à T° C en utilisant l'équation suivante (IV) :

$$E_T = \frac{2,303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{D_2}{D_1} \qquad \text{(IV)}$$

Il a montré que les énergies d'activation de diffusion étaient de l'ordre de 4 500 à 4 900 cal/mol., c'est-à-dire tout à fait en rapport avec leurs poids moléculaires. Nous indiquons dans le tableau V les valeurs que nous avons obtenues pour les énergies d'activation de diffusion du LSNa (*). Nous donnons deux valeurs pour chacune, la première étant pour $E_{20°}$ ($T_1 = 20°$ et $T_2 = 30°$ dans l'équation IV) (**) et la seconde pour $E_{25°}$ ($T_1 = 25°$ et $T_2 = 35°$). LONGSWORTH a également montré que l'énergie d'activation de diffusion décroît dans une certaine mesure avec la température.

TABLEAU V

Énergie d'activation du diffusion de LSNa

Solvant	T_1-T_2	Concentration dans la cellule au commencement de l'expérience 0,5/1,5	4,0/5,0	8,0/9,0
NaCl 0	20° C ∼ 30° C	5 000 cal	2 500 cal	2 400 cal
	25° C ∼ 35° C	—	2 400 —	2 000 —
NaCl	20° C ∼ 30° C	5 400 —	1 700 —	1 480 —
0,05 M/l	25° C ∼ 35° C	—	1 400 —	1 200 —
NaCl	20° C ∼ 30° C	5 400	— —	—
0,10 M/l	25° C ∼ 35° C	—	1 100 —	1 100

On doit noter que les énergies d'activation de diffusion du LSNa aux très basses concentrations donnent presque la même valeur pour différentes concentrations en ClNa et que ces valeurs sont en accord avec celles données par LONGSWORTH ; par contre, aux très fortes concentrations en LSNa on obtient des valeurs extraordinairement basses.

Si on fait l'hypothèse que le nombre de molécules associées en micelle est indépendant de la température, la diffusion du LSNa à 0,05 %/1,5 % peut se faire de la manière habituelle.

Dans une solution contenant 0,05 M/l de chlorure de sodium, le coefficient de diffusion observé est $9,5 \times 10^{-7}$ cm²/s à 20° et la micelle contient environ une centaine de molécules, valeur généralement admise quand la concentration est légèrement supérieure à la C. M. C., ce qui étaye également ce point de vue. Au voisinage de la C. M. C. il reste encore quelque incertitude sur le nombre de molécules dans la micelle même par la méthode spectroscopique.

Cependant, le fait que les énergies d'activation de diffusion aux plus hautes concentrations présentent des valeurs remarquablement faibles contribue à démontrer que le mécanisme de la diffusion n'est pas tout à fait aussi simple.

(*) T dans cette équation est évidemment exprimé en degrés absolus.

(**) Dans ces expériences les valeurs calculées de l'énergie d'activation comportent 10 % d'erreur.

BIBLIOGRAPHIE

(1) e. g. A. E. ALEXANDER et P. JOHNSON. — *Colloid Science*, II, 1949, 667, Clarendon Press (Oxford).
(2) G. S. HARTLEY. — *Quarterly Rev.* (London), 1948, II, 179.
(3) R. W. MATTOON, R. S. STEARNS et W. D. HARKINS. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 644.
(4) H. SASAKI, H. OKUYAMA et S. SAITO. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1956, **29**, 752.
(5) H. SASAKI, S. SAITO et H. OKUYAMA. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1957, **30**, 186.
(6) H. SASAKI. — *Ibid.* (sous presse).
(7) N. SATA et H. SASAKI. — *Kolloid Z.* (sous presse).

(8) R. J. Williams, J. N. Philipps et K. J. Mysels. — *Trans. Farad. Soc.*, 1955, **51**, 728.
(9) G. S. Hartley et D. F. Runnicles. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **A 168**, 420.
(10) O. Lamm. — *Kolloid Z.*, 1942, **98**, 45.
(11) R. J. Vetter. — *J. Phys. et Colloid Chem.*, 1947, **51**, 262.
(12) R. J. Williams, D. Stigter et K. J. Mysels. — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 330.
(13) N. V. Hakala. — *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1945, **46**, 309.
(14) K. Granath. — *Acta Chim. Scand.*, 1953, **7**, 297.
(15) N. Sata, H. Okuyama et K. Tyuzyo. — *Kolloid Z.* 121, 1951, **46.**
(16) H. Okuyama et K. Tyuzyo. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1954, **27**, 259.
(17) G. S. Hartley. — *Trans. Farad. Soc.*, 1939, **35**, 1109.
(18) P. A. Johnson et A. L. Babb. — *Chem. Rev.*, 1956, **56**, 387.
(19) A. Tiselius et D. Gross. — *Kolloid Z.*, 1934, **66**, 12.
(20) H. Okuyama. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1955, **28**, 548.
(21) H. B. Klevens. — *J. Phys. Chem.*, 1948, **52**, 130.
(22) H. B. Klevens et C. W. Carr. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1245.
(23) L. G. Longsworth. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 770.

DISCUSSION

F. Helfferich. — M. Sata a présenté trois modèles différents pour la diffusion. Dans chaque modèle, la grandeur des micelles est uniforme pour une concentration donnée. N'est-il pas plus probable que nous avons, à chaque concentration toute une gamme de grandeurs différentes de micelles en équilibre les unes avec les autres ?

N. Sata. — Notre constatation est basée sur l'hypothèse de la constance de la concentration micellaire. Pour cette raison l'idée de « diffusion » n'est pas tout à fait la même que celle que l'on comprend d'après la définition de ce mot selon laquelle les micelles mêmes doivent se mouvoir.

R. Marignan. — Avez-vous utilisé d'autres méthodes que celle du colorant, pour déterminer la C. M. C. et êtes-vous satisfait de la comparaison des résultats ?

N. Sata. — Je ne connais pas encore cette méthode ; j'essaierai de la comparer à la nôtre mais je me demande si elle est applicable aux expériences effectuées à haute concentration.

A. Adamson. — Avez-vous comparé vos résultats sur les coefficients de diffusion de substances solubilisées (telles que l'hexane) contenant des micelles aux valeurs obtenues par Mysels et collaborateurs qui ont utilisé des colorants solubles pour marquer le mouvement des micelles ?

N. Sata. — Nous n'avons pu encore comparer les résultats de Mysels aux nôtres.

AUTO-DIFFUSION DANS LES MELANGES POLYMERE-SOLVANT

par G. C. PARK

[*Courtaulds Limited, Maidenhead, U. K.*]

SOMMAIRE

On décrit quatre techniques de détermination des coefficients d'auto-diffusion dans les mélanges polymères-solvants. On indique les résultats relatifs aux systèmes tricrésyl phosphate-polystyrène, isopentane-polyisobutène, acétone-acétate de cellulose, et toluène-polystyrène et on les compare aux études de gradient de concentration. Les coefficients pour l'isopentane s'accordent avec l'équation de DARKEN, HARTLEY et CRANK. Pour adapter cette équation au système acétone-acétate de cellulose, on doit faire un choix judicieux de la relation thermodynamique valable dans les conditions effectives des études de gradient de concentration. Dans les solutions mobiles toluène-polystyrène, l'auto-diffusion est très importante.

Introduction.

L'interdiffusion dans les mélanges polymères-solvants a été largement étudiée dans ces dix dernières années. Les techniques interférométriques (1, 2) la *Schlieren*-méthode (3, 4) et celle de l'échelle de LAMM (5, 6) ont été employées pour des basses et moyennes concentrations de polymères, alors que les mesures du flux de la vapeur du solvant à travers des films de polymère (7, 8, 9) et les taux de sorption de cette vapeur (10, 11) ont été utilisées pour les hautes concentrations. Le coefficient D de diffusion chimique obtenu par ces procédés est fonction de la concentration, augmentant dans un cas (11) de mille fois pour une augmentation de 10% de la concentration du solvant. La diffusion dans les systèmes de polymères à l'état vitreux montre des particularités (13, 14) qui ont été attribuées à de lentes variations apparaissant dans le système polymère-solvant (15, 16).

Ces grandes variations de D avec la concentration et les anomalies observées dans l'état vitreux amènent une certaine incertitude sur la relation correcte entre D mesuré par l'étude du gradient de concentration et la mobilité du solvant. Dans les solutions diluées de polymère, la nature arbitraire du coefficient de diffusion défini comme un gradient de concentration est accentuée par les particularités thermodynamiques de telles solutions. L'interprétation de D dans les termes de structures moléculaires et d'interactions sera facilitée par la connaissance d'une relation correcte entre D et la mobilité moléculaire. C'est en partant de cette idée que nous avons été amenés ces dernières années à déterminer les mobilités moléculaires par le moyen du coefficient d'auto-diffusion D^*_i obtenu pour les composants des systèmes polymère + solvant aux mêmes concentrations qu'ils ont été utilisés pour la détermination de D.

Expérimentation.

La technique employée pour obtenir le coefficient d'autodiffusion a varié d'un système à l'autre et les différentes modifications sont décrites ci-dessous.

a) *Solvants non volatils*

L'auto-diffusion du tricrésyl phosphate dans le polystyrène + mélanges de tricrésylphosphate a été obtenue (17). Du tricrésyl marqué avec du phosphore radioactif a été préparé et on a fait un film du mélange de ce composé avec le polystyrène. Il a été collé par pression à un film identique mais non marqué. Comme les molécules marquées migrent du côté de la face exposée du film non marqué, la plupart des particules β pénètrent dans un compteur de GEIGER-MULLER placé auprès de cette face. Le coefficient d'auto-diffusion D^*_s du phosphate peut être obtenu à partir du taux d'augmentation des particules β comptées, en se servant des valeurs mesurées du coefficient d'absorption des particules β et de l'épaisseur des 2 films. Pour des raisons de manipulation, cette méthode est limitée aux solvants non volatils et seulement pour les mélanges pouvant être collés par pression. Malheureusement, par suite de la distortion des échantillons qui arrive pendant le collage, des déplacements des spécimens et du peu de variation des valeurs de comptage, les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas très sûrs

et les méthodes employées pour les solvants volatils sont préférables.

b) *Solvants volatils avec polymères mous*

Un système de ce type est le polyisobutène-isopentane [18].

L'isopentane radioactif est fabriqué par marquage avec du tritium et il est évalué par mélange avec l'argon dans le gaz d'un tube de GEIGER. Le principe de la méthode est donné par la figure 1 ; un film de polymère P dans la chambre C absorbe une masse de

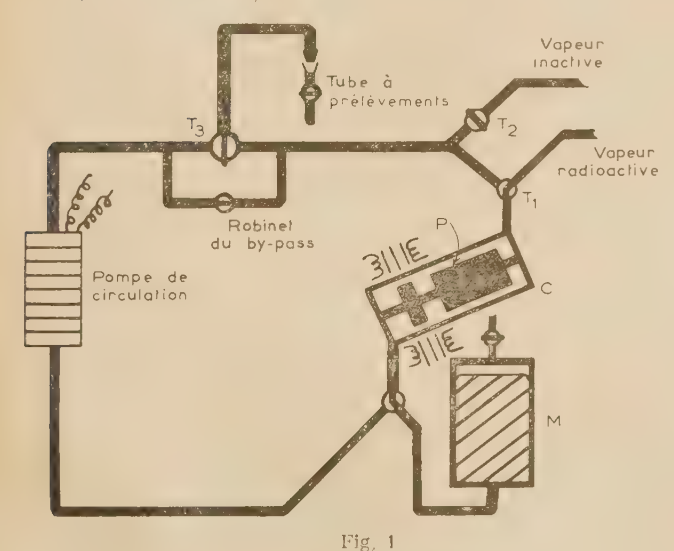


Fig. 1

tritioisopentane en équilibre avec la phase vapeur. Le tritioisopentane est alors remplacé par de l'isopentane ordinaire à la même pression à l'aide du réservoir de mercure M et des robinets T_1 et T_2. L'échantillon est mis en rotation rapidement pour empêcher la formation d'un film à sa surface et la vapeur est pompée, en tournant dans un circuit fermé comprenant un robinet T_3 à prélèvement. De l'activité des échantillons prélevés de temps en temps en T_3 et des dimensions du polymère, on déduit le coefficient d'auto-diffusion de l'isopentane dans le mélange isopentane-polymère.

c) *Solvants volatils et polymères durs*

En principe la méthode décrite ci-dessus peut être utilisée pour des polymères à l'état vitreux aussi bien que pour les polymères à l'état élastique, mais, par la nécessité de conserver un temps d'équilibre dans des limites convenables, la « période » pour une expérience de diffusion n'est pas plus longue que vingt minutes. La vitesse de pompage de la vapeur dans le circuit fermé devient alors une méthode de détermination. Si, cependant, la vapeur inactive est laissée dans la chambre isolée de l'appareil pour un temps déterminé sans pompage, mais avec une rotation très rapide de l'échantillon de polymère, un seul point de la courbe inactivité en fonction du temps, peut être obtenu en prenant la totalité de la vapeur et en mesurant son activité. Le nouvel équilibre de l'échantillon avec la vapeur active est alors relativement rapide et les points ultérieurs de la courbe activité-temps peuvent être obtenus. Cette technique a été employée pour le système acétate de cellulose-acétone en utilisant l'acétone marquée et pour l'évaluation des coefficients de diffusion dans ces systèmes, les solutions de l'équation de diffusion (pour un bain de dimensions finies) qui ont été obtenues par BERTHIER [19] et CRANK [20], se sont montrées utiles.

d) *Solutions de polymères fluides*

La technique d'ANDERSON et SADDINGTON [21] a été employée pour ces solutions. Dans cette méthode, un tube capillaire rempli avec la solution dont un composant est radioactif, est immergé dans un bain de solution identique mais non radioactive. Les variations de radioactivité du contenu du tube avec le temps donnent le coefficient d'auto-diffusion de l'échantillon marqué. Pour ce travail, nous avons fait la synthèse du toluène et du styrène marqués au tritium ainsi que des deux polystyrènes marqués et non marqués.

Résultats et Discussions

1. *Isopentane et Polyisobutène*

Le coefficient de diffusion chimique pour ce système a été obtenu par PRAGER et LONG [16]. De l'argumentation basée sur l'influence de la concentration sur la vitesse du mouvement brownien de la molécule diffusante, nous avons conclu que la mobilité moléculaire à la concentration de cette molécule est représentée plus exactement par le coefficient de diffusion intégrale $\bar{D}$ donné par :

$$\bar{D} = \frac{1}{c} \int_0^c D dC$$

que par le coefficient de diffusion chimique D. Le même argument identifie $\bar{D}$ avec le coefficient d'auto-diffusion D^*_s. Les valeurs que nous avons obtenues pour D^*_s à 25° et à 35° sont données dans le tabelau I où elles peuvent être comparées avec les valeurs $\bar{D}$ interpolées de celles données par PRAGER et LONG [Les données à 25° pour D sont prises d'un article

de Prager, Bagley et Long [22]]. On peut voir que $\overline{D}$ est beaucoup plus petit que D^*_s. Cette non-concordance entre D et D^*_s peut être due à la vitesse du mouvement brownien qui dépend de la concentration, aussi bien au point de départ de la molécule, qu'à son arrivée, mais surtout à son point de départ.

Une approximation phénoménologique de la théorie de la diffusion dans des systèmes réticulaires a été faite par Darken [24], et indépendemment par Hartley et Crank [25] pour des liquides. Dans leur raisonnement, il est admis qu'un excès d'accumulation de la matière dans certaines régions, dû aux différences des taux de diffusion, est éloigné en totalité par le courant du système. La supposition suggérée en premier par Gibbs [26] que la force moyenne sur les molécules produisant la migration est donnée par le gradient du potentiel chimique y est aussi incluse. La relation résultante peut être donnée par :

$$D_v = V_s D^*_s \frac{d \log a_s}{d \log V_s} + V_s D^*_p \frac{d \log a_p}{d \log V_p}$$

où D_v est le coefficient mutuel de diffusion (c'est-à-dire le coefficient de diffusion chimique corrigé de façon qu'il se rapporte à un volume fixé, avec la concentration exprimée par unité de volume [25]), V_p et V_s sont les volumes des fractions, a_p et a_s les activités thermodynamiques et D^*_p et D^*_s respectivement les coefficients d'auto-diffusion du polymère et du solvant. Nous avons utilisé cette expression (équation 2) pour calculer D^*_s, à partir des données de D avec la supposition que D^*_p est égal à 0, $d \log a_s/d \log V_s$ est égal à 1, et qu'il n'y a pas de variation de volume en mélangeant le polymère et le solvant. L'examen du tableau I montre l'accord

TABLEAU I

Isopentane + Polyisobutène

Température en °C	Volume de la fraction d'Isopentane	D^*_s exp. $\times 10^9$	D $\times 10^9$	D^*_s cal. $\times 10^9$
—		—	—	
			cm^2/s^{-1}	
	0,061	10,7	3,8	8,2
	0,111	18,2	7,6	28
35	0,131	37	10,2	46
	0,214	365	45	347
	0,115	22	4,4	22
25	0,141	38	7,8	50
	0,161	~ 50	13,2	100

obtenu entre les valeurs de D_s calculées et observées. Les valeurs mesurées de $d \log a_s/d \log V_s$ sont un peu plus petites que 1, mais les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion ne sont pas assez précises pour donner une différence significative.

2. *Tricrésyl phosphate et Polystyrène*

Dans le tableau II les valeurs obtenues [17] pour, le coefficient D^*_s d'auto-diffusion sont comparées

TABLEAU II

Tricrésyl Phosphate + Polystyrène

Température en °C	Volume de la fraction de Tricrésyl-phosphate V_s	D^*_s exp. $\times 10^{11}$	D_v $\times 10^{11}$	D^*_s cal. $\times 10^{11}$
—	—	—	—	—
			cm^2/s^{-1}	
	0,375	18	~ 0,5	~ 1,2
	0,425	28	1,5	3,5
25	0,475	67	4,5	9,5
	0,525	103	11	21
	0,230	8,9	—	—
	0,280	10,3	—	—
	0,375	16,3	4,5	12
35	0,425	40	11	26
	0,475	110	26	55
	0,525	130	58	110
	0,230	12,8	—	—
	0,280	17,2	—	—
	0,325	43	~ 6	~ 18
45	0,375	112	15	40
	0,425	163	37	87
	0,475	240	86	180

avec celles que nous avons obtenues pour D^*_s par modification de la méthode interférométrique décrite par Ambrose [1] et par Robinson [2]. Les valeurs calculées pour D^*_s en utilisant les accords donnés dans le paragraphe ci-dessus sont aussi comprises dans ce tableau. Pour les raisons données dans le chapitre expérimental, il y a une dispersion considérable des résultats, mais il faut considérer que dans tous les cas, les valeurs expérimentales sont plus élevées que les valeurs calculées. Ceci peut être dû à la différence de $d \log a_s/d \log V_s$ avec l'unité. Malheureusement, à cause de la très basse tension de vapeur du tricrésyl phosphate, la relation V_s-a_s ne peut pas être obtenue aisément pour ce système, mais il semble qu'une valeur de $d \log a_s/d \log V_s$ comprise entre 1/2 et 1/4 paraît raisonnable. Le très grand rapport entre les valeurs calculées et expérimentales obtenues pour de basses valeurs de V_s (où $d \log a_s/d \log v_s$ devrait être plus grand) et particulièrement aux plus basses températures, apparaît comme réel et peut être en rapport avec le voisinage de la température de vitrification. Des changements apparaissent lentement dans les systèmes de polymères à l'état vitreux et ceci peut amener des variations du coefficient de diffusion par des mesures de vitesse dans un état instable, donnant des valeurs plus basses que celles obtenues dans un état stable. Dans le système polystyrène-chlorure de méthylène, par exemple, de telles différences ont été trouvées [8]

et ceci peut rendre compte de la chute rapide de D_s aux basses valeurs de V_s.

3. *Acétone et Acétate de Cellulose*

Ce système a été grandement étudié par la méthode de sorption. En 1953 ([27]), il a été tout d'abord montré que l'acétate de cellulose qui a été mis en équilibre avec l'acétone à une certaine pression de vapeur absorbe encore de l'acétone à une plus grande pression par un processus à deux étapes.

La figure 2 montre la marche d'une telle expérience

Absorption de l'acétone par l'acétate de cellulose à 30 °C

Tension de vapeur de l'acétone à l'origine = 164 mm
Tension de vapeur après le temps zéro = 209 mm
Epaisseur de la lame de polymère au temps zero = 0.030 cm

Fig, 2.

de sorption. L'explication qui a été donnée de ce phénomène est qu'avec l'augmentation de la pression de vapeur il y a une augmentation immédiate de la concentration de l'acétone à la surface du polymère jusqu'à un quasi-équilibre. Cet équilibre s'étend alors à tout le système par diffusion et par suite, il y a un faible changement d'équilibre jusqu'à ce que l'équilibre final vrai soit obtenu. Sur cette base, la pente de la première partie de la courbe de sorption nous met à même de calculer le coefficient de diffusion mutuelle D_v. Le calcul de D^*_s à partir de D_v par l'équation 2 en faisant $D^*_p = 0$ et en prenant la relation a_s — V_s à partir de l'isotherme d'équilibre, nous donne les valeurs du tableau III. Les coefficients expérimentaux d'auto-diffusion donnés dans le même tableau paraissent être beaucoup plus petits que ceux donnés par le calcul et ceci nous semble être dû à ce que la relation a_s — V_s à l'équilibre final est différente en fait de celle existant pendant le processus de diffusion à l'état initial.

TABLEAU III

Acétone + Acétate de Cellulose à 30° C

Poids de la fraction d'Acétone	D^*_s exp. $\times 10^8$	D^*_s cal. à partir de l'équilibre final $\times 10^8$	D^*_s cal. à partir du quasi-équilibre $\times 10^8$
—	—	—	—
		cm²/s⁻¹	
0,110	1,5	6,5	1,05
0,136	3,0	18	2,7
0,152	12,8	43	6,8

Une série de valeurs en meilleur accord avec l'expérience est trouvée si $d \log a_s/d \log V_s$ est calculé à partir des données du semi-équilibre obtenues de plusieurs expériences de sorption découlant de la même concentration initiale du solvant. Il est très probable que cette relation activité-concentration est la seule qui arrive pendant le premier stade du processus de sorption et une confirmation ultérieure sur ce point a été donnée par Newns ([29]). Il a été montré que les valeurs calculées de D^*_s dans le système eau-cellulose dans les branches de sorption et désorption du cycle d'hystéresis, sont compatibles quand les données de quasi-équilibre sont utilisées pour la relation a_s — v_s.

Ceci montre l'importance qu'il y a à utiliser la relation concentration-activité se produisant réellement pendant l'expérience de diffusion et indique comment on peut être trompé en appliquant les données obtenues à partir de détermination à l'équilibre, à des expériences de diffusion en non-équilibre.

4. *Hautes concentrations de solvant*
Polystyrène + toluène

Des expériences antérieures d'interférométrie sur le système caoutchouc-benzène avaient suggéré que l'équation 2 ne pouvait ne pas être valable aux basses concentrations en caoutchouc. Les valeurs obtenues pour $D_s \, d \log a_s/d \log v_s$ à partir de D_v pour des concentrations intermédiaires de polymère, en admettant $D^*_p = 0$, étaient extrapolées jusqu'à concentration nulle de polymère. Une valeur sensiblement égale à la valeur mesurée de D^*_s pour du benzène pur était alors obtenue, quoique $d \log a_s/d \log V_s$ fut très éloigné de l'unité. Cela comportait des hypothèses au sujet de la valeur de D^*_p et une extrapolation douteuse. Les expériences d'interdiffusion et d'autodiffusion sur les systèmes toluène-polystyrène écar-

tent ces objections. Les valeurs pour le coefficient d'interdiffusion de polystyrène-toluène et les résultats préliminaires pour le coefficient D^*_s d'autodiffusion du toluène sont donnés dans le tableau IV. $D_s\, d \log a_s/d \log V_s$ calculé à partir de D_v en admettant que D^*_p est effectivement nul, est aussi donné

TABLEAU IV

Toluène + Polystyrène à 30° C

Poids de la fraction de Polystyrène	$D_v \times 10^7$	D^*_s exp. $\times 10^7$	D^*_s calculé* $\times \frac{d \log a_s}{d \log V_v} \times 10$	$\frac{d \log a_s}{d \log V_s} \times 10^4$
—	—	—	—	—
		cm²,s⁻¹		
0	—	235	—	9,5
0,015	4,9	230**	392	38
0,056	8,6	210**	191	129
0,103	14,8	185**	172	266
0,188	27	145	170	577

* $D^*_p = 0$.
** Valeurs interpolées.

dans le tableau et on verra que cette quantité est à peu près du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales pour D^*_s, bien que $d \log a_s/d \log V_s$ calculés à partir des données de Bawn, Freeman et Kamaliddin ([31]) soient les valeurs faibles données dans la dernière colonne. Ce résultat est le même que pour le système caoutchouc-benzène. Les valeurs préliminaires de D^*_p commencent cependant à devenir utiles et ceci indique que $d \log a_s/d \log V_s$ est comparable à D_v. L'équation 2 peut donc donner une représentation raisonnable des données expérimentales et il est nécessaire d'avoir des données plus sûres afin qu'une confirmation de cette relation puisse être établie dans cette région des solutions de polymères modérément diluées.

***

Les auteurs remercient M. R. E. Hester et M. R. F. West qui les ont secondés dans leurs expériences. Le docteur J. Crank leur a fourni des conseils sur l'aspect mathématique de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ambrose. — *J. Sci. Instr.*, 1948, **25**, 134.
(2) Robinson. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1950, **204**, 339.
Crank et Robinson. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1951, **204**, 549.
(3) Philpot. — *Nature*, 1938, **141**, 283.
(4) Bywater et Johnson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 195.
(5) Lamm et Nova. — *Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis*, 1937, **10**, n° 6.
(6) Hutcheon, Kokes, Long et Hoard. — *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 1232.
(7) King. — *Trans. Faraday Soc.*, 1945, **41**, 479.
(8) Park. — *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 11.
(9) Barrer, Barrie et Slater. — *J. Polymer Science*, 1957, **23**, 315.
(10) Crank et Park. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 240.
(11) Prager et Long. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4072.
(12) Kokes, Long et Hoard. — *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 1711.
(13) Mandelkern et Long. — *J. Polymer Science*, 1951, **6**, 457.
(14) Park. — *J. Polymer Science*, 1953, **11**, 97.
(15) Crank et Park. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1072.
(16) Bagley et Long. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2172.
(17) Park. — *Radioisotope Conference*, 1954, vol. II (Butterworths, London), p. 11.
(18) Park. — *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 107.
(19) Berthier. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 527.
(20) Crank. — *The Mathematics of Diffusion* (Oxford, 1956), p. 55.
(21) Anderson et Saddington. — *J. Chem. Soc.*, 1949, S 381.
(22) Prager, Bagley et Long. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **72**, 1255.
(23) Prager. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1344.
(24) Darken. — *Amer. Inst. Min.* (Metall.), Engrs. Tech. Publication, n° 2311 (1948).
(25) Hartley et Crank. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 801.
(26) Gibbs. — *Collected Works*, vol. I (Yale University Press), p. 429.
(27) Long, Bagley et Wilkens. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1412.
(28) Bagley et Long. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2172.
(29) Newns. — *Faraday Society Informal Discussion on Diffusion with Special Reference to Polymer Systems*, may 1957.
(30) Park et Hayes. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 949.
(31) Bawn, Freeman et Kamaliddin. — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 677.

DISCUSSION

B. Olofsson. — Vous a-t-il paru convenable d'utiliser un modèle en deux stades pour la sorption (par conséquent pour l'influence de la concentration sur la constante de diffusion) pour expliquer les résultats relatifs à la diffusion dans l'acétate de cellulose ?

G. S. Park. — Nous ne pensons pas que la relation entre coefficient de diffusion et concentration soit une fonction à étapes, mais nous adoptons la suggestion du Pr Long selon laquelle le processus de sorption en deux stades, dans l'acétate de cellulose, est le type correct d'explication de l'interdiffusion dans de tels systèmes.

A. Adamson. — Si je comprends bien vos résultats, il semblerait que la principale différence entre les coefficients de diffusion mutuelle et d'auto-diffusion réside dans le fait que la première a lieu avec gonflement, donc transport de masse, tandis que l'auto-diffusion n'implique pas cet effet. Si cela est correct, la relation entre D_v et D^* faisant intervenir V_p est phénoménologique et non limitée au seul modèle de Hartley et Crank.

G. S. Park. — Le commentaire du Dr Adamson est exact dans l'ensemble, mais on admet l'exactitude du terme thermodynamique, et aussi la migration indépendante des deux types de molécules, c'est-à-dire que la diffusion d'interéchange dont le Dr Adamson a tenu compte dans son mémoire a été négligée.

DIFFUSION ET SOLUTION DANS QUELQUES POLYMERES

par R. M. BARRER, F. R. S.

[*The physical chemistry laboratories*

Chemistry Department, Imperial College, London]

SOMMAIRE

Nous avons donné un aperçu de quelques aspects de solution et diffusion dans des polymères semblables à des liquides (élastomères) et des polymères de très grande viscosité interne. Parmi les facteurs considérés, citons les chaleurs et entropies de dilution ; la classification des systèmes pénétrant-polymères; la relation qui existe entre la concentration, le temps et les coefficients de diffusion ; l'influence de la configuration moléculaire du pénétrant et de la température sur ces coefficients.

I. — Introduction.

La diffusion et la sorption de pénétrants par les polymères sont devenues des méthodes importantes pour étudier les propriétés des polymères ([1]). Ces deux études, représentant les aspects cinétiques et à l'équilibre, sont complémentaires. Les mesures de sorption donnent les énergies libres, les chaleurs et entropies de dilution des mélanges de pénétrant-polymère et soulève la question de leur interprétation. Une telle information est donc de valeur pour la seconde tâche qui est de comprendre la diffusion dans de tels mélanges. Les coefficients de diffusion D dépendent de la concentration, de la température et quelquefois de l' « histoire » du polymère. Dans les caoutchoucs, D dépend aussi du nombre de pontages du polymère. On a également étudié les influences de la forme et des dimensions des molécules du pénétrant sur D.

Parmi les polymères, le groupe assez étendu des élastomètres, dont le caoutchouc naturel est un exemple-type, peut être considéré comme le pendant des liquides parmi les espèces chimiques à courte chaîne et bas poids moléculaire. Les chaînes de caoutchouc sont flexibles et capables de rotation et mouvement par segments. D'autres polymères, avec de plus grandes forces inter-chaînes et une plus grande rigidité des chaînes sont plus voisins des liquides à l'état vitreux (par exemple, chlorure de polyvinyle, acétate de polyvinyle et acétate ou nitrate de cellulose au-dessous de leurs températures de transition à l'état vitreux). Dans d'autres cas encore, les polymères peuvent être au moins partiellement cristallins (par exemple polythène, cellulose, kératine). Les polymères de ces différents groupes présentent des caractéristiques individuelles ; mais ils peuvent aussi présenter des propriétés de groupe, dont nous indiquons certaines.

2. — Quelques observations sur la sorption des polymères.

Dans le présent exposé nous nous intéresserons principalement à la diffusion. Toutefois plusieurs aspects concernant la sorption seront indiqués. Dans les élastomères, tels que le caoutchouc, la sorption des paraffines en C_4 et C_5, du benzène, du *n*-heptane et d'autres pénétrants à bas poids moléculaire est réversible. Dans le caoutchouc, les chaleurs de dilution $\overline{\Delta H}$ par les liquides sont très faibles ; et les entropies de dilution ΔS correspondent assez bien à celles calculées à partir de la théorie des réseaux ([2]). Dans le tableau I, $\overline{\Delta H}$ et $\overline{\Delta S}$ se rapportent au transfert à 50° C du pénétrant liquide dans le mélange pénétrant-caoutchouc avec une fraction en poids de pénétrant égale à 0,01. Les trois caoutchoucs étaient pontés grâce à du péroxyde de *t*-butyle et étaient sans charges. Les poids moléculaires moyens entre pontages étaient 22 000, 5 070 et 3 780 dans les caoutchoucs désignés respectivement par A, B et C. Si on calcule les chaleurs de dilution par l'équation de Hildebrand

$$\overline{\Delta H} \simeq v_0 \, [\Phi_p^{1/2} - \Phi_0^{1/2}]^2 v_p^2 \qquad (1)$$

on obtient des valeurs endothermiques de $\overline{\Delta H}$ comprises entre 220 et 630 cal/mol de pénétrant. Dans la relation ci-dessus $\Phi_p = 7{,}98$ est la densité d'énergie de cohésion du caoutchouc ([3]), et Φ_0 celle du pénétrant ([4]). v_0 est le volume moléculaire du pénétrant

et v_p la fraction en volume du polymère. Les entropies de dilution calculées par l'équation de FLORY pour une chaleur de mélange de zéro (5)

$$\overline{\Delta S} = -R[ln(1 - v_p) + v_p] \qquad (2)$$

d'avoir une séparation endothermique des chaînes de polymères comme stade préliminaire pour l'absorption d'une quantité considérable de pénétrant et l'équilibre total d'énergie dans le processus est exothermique. Au contraire, dans le caoutchouc, les

TABLEAU I

Chaleurs et Entropies de dilution du caoutchouc avec les Hydrocarbures en C_4 et C_5 à 50° C (3), fraction en poids 0,01

Pénétrant	Caoutchouc A $\overline{\Delta H}$ (cal/mol)	Caoutchouc A $\overline{\Delta S}$ (e. u.)	Caoutchouc B $\overline{\Delta H}$ (cal/mol)	Caoutchouc B $\overline{\Delta S}$ (e. u.)	Caoutchouc C $\overline{\Delta H}$ (cal/mol)	Caoutchouc C $\overline{\Delta S}$ (e. u.)
n-C_4H_{10}	0	5,6	0	5,7	— 380	4,2
iso-C_4H_{10}	700	7,4	770	7,6	143	5,3
n-C_5H_{12}	0	5,5	— 190	4,7	0	5,2
iso-C_5H_{12}	170	6,0	— 115	5,0	0	5,3
neo-C_5H_{12}	290	6,2	510	6,8	160	5,5

vont de 6,06 à 6,34 e. u. On voit donc, en comparant ces valeurs avec celles du tableau I, combien le caoutchouc, en ce qui concerne ses propriétés de sorption, se rapproche du comportement du polymère idéal de la théorie des réseaux, quoique l'on ait pu mettre en évidence quelques différences par rapport à ce comportement idéal (3).

Si nous considérons maintenant la sorption par un polymère de viscosité interne plus élevée, l'éthyl-cellulose, dans lequel le polymère est formé par des chaînes plus épaisses et plus rigides, on a trouvé des différences marquées par rapport aux caoutchoucs (6, 7, 8). Les paraffines en C_4 et C_5, le benzène et l'acétone par exemple donnent tous des chaleurs exothermiques et des entropies de dilution négatives à des concentrations de pénétrant faibles correspondant à des fractions en volume inférieures à 0,1 (tableau II). En outre, les isothermes dans cette région présentent une courbure qui est dans le même sens que l'isotherme de LANGMUIR ou de FREUNDLICH. On a interprété ce comportement comme un résultat

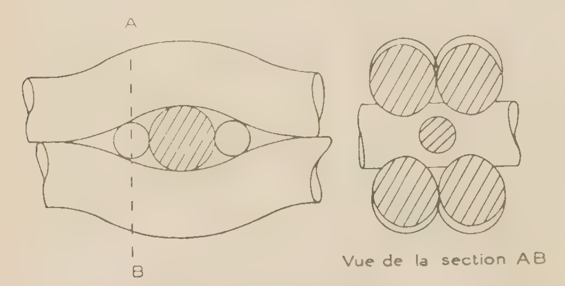


Fig. 1. — Une configuration possible de la chaîne conduisant à des cavités dans le réseau du polymère (8). Vue de la section AB

de l'entrée des molécules dans des cavités préexistantes du polymère. Il n'est donc pas nécessaire

chaînes du polymère doivent toujours être séparées endothermiquement avant qu'il n'y ait place pour les molécules du pénétrant. La différence est donc essentiellement une différence d'arrangement au hasard des chaînes d'éthyl-cellulose épaisses et rigides d'une part et des chaînes de caoutchouc plus minces et flexibles d'autre part. La figure 1 (8) montre une des manières dans lesquelles les chaînes d'éthyl-cellulose peuvent être placées, qui laisse des espaces ou cavités capables de recevoir les molécules du pénétrant.

TABLEAU II

Chaleur et Entropie de dilution pour le n-C_4H_{10} et le n-C_5H_{12} liquides dans l'éthyl-cellulose (8)

n-C_4H_{10} $10^5 \times C$ mol/cm³	n-C_4H_{10} $\overline{\Delta H}$ Kcal/mol	n-C_4H_{10} $\overline{\Delta S}$ e. u.	n-C_5H_{12} $10^5 \times C$ mol/cm³	n-C_5H_{12} $\overline{\Delta H}$ Kcal/mol	n-C_5H_{12} $\overline{\Delta S}$ e. u.
4	— 3,6	— 1,2	5	— 4,1	— 3,6
5,5	— 3,3	— 1,8	7	— 3,9	— 4,0
7	— 3,3	— 2,3	9	— 3,5	— 3,7
8,5	— 3,3	— 2,4	11	— 3,5	— 4,0
9,5	— 3,2	— 2,4	13	— 3,4	— 3,8
12	— 3,2	— 3,2	15	— 3,4	— 4,2
13,5	— 3,2	— 3,4	17	— 3,4	— 4,7

L'éthyl-cellulose et d'autres polymères d'une certaine viscosité interne, tels que l'acétate de cellulose ou l'acétate de polyvinyle présentent, en ce qui concerne la sorption, un comportement qui dépend de leur « histoire » et qu'on n'a pas trouvé avec le caoutchouc. Donc l'entrée des molécules de pénétrant dans le polymère doit être associée à des réarrangements ou relaxations très lentes des chaînes de polymères qui, à leur tour, modifient les quantités absorbées. Il a été montré, dans le cas de l'éthyl-cellulose, que pour des fractions en volume de péné-

trant inférieures à 0,1, on pouvait obtenir des isothermes de sorption fixées, mais que, pour des fractions en volume plus élevées, la sorption dépend de l' « histoire » ([6, 7]). Pour des fractions en volume encore plus grandes, on aura à nouveau des isothermes reproductibles puisqu'on obtient éventuellement des solutions fluides. Il semble donc que ce comportement puisse être représenté comme le produit de deux effets distincts, comme il est indiqué sur la figure 2. Premièrement la courbe I montre qualitativement comment on peut s'attendre à ce que le *temps* pour la relaxation ou le réarrangement des chaînes varie en fonction de la quantité de pénétrant, puisque le pénétrant exerce une influence plastifiante qui croît avec sa concentration. La courbe 2 représente *le degré* de réorganisation des chaînes en fonction de la dilution par le pénétrant. Le *produit* de ces deux courbes, représenté schématiquement par la courbe 3, devrait donc être une mesure du degré de dépendance de l' « histoire » en fonction de la fraction en volume v_0 du pénétrant. On voit qu'au début et à la fin, vers 0 et vers 1, cette dépendance est à son minimum, mais qu'au centre elle atteint un maximum.

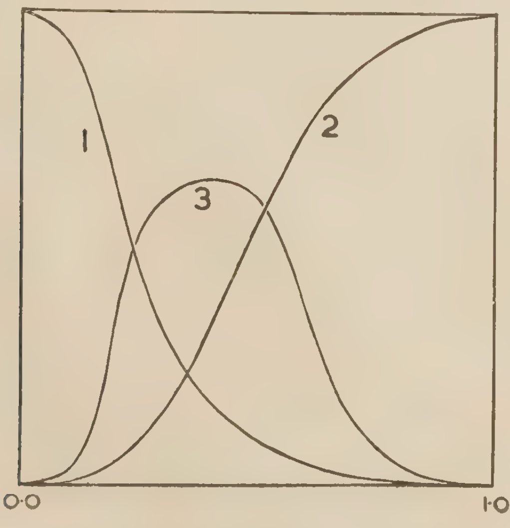


Fig. 2

Courbe 1 : τ en fonction de v_0.
— 2 : Degré de réarrangement de la chaîne en fonction de v_0.
— 3 : Produit de τ et du degré de réarrangement de la chaîne en fonction de v_0.

Finalement (en se référant aux systèmes pénétrant-caoutchouc comme système de référence standard) parlons brièvement des anomalies présentées par un polymère qui est partiellement cristallin et partiellement amorphe. Considérons le système benzène-polythène ([9]). La théorie des réseaux pour les mélanges pénétrant-polymère pour des chaleurs de mélange différentes de zéro donne approximativement :

$$ln p/p_0 = ln(1 - v_p) + v_p + \mu v_p^2 \qquad (3)$$

Dans cette expression, p/p_0 est la pression relative de la vapeur de pénétrant à l'équilibre et μ est le paramètre de Flory-Huggins qui sert pour les chaleurs de mélange différentes de zéro. Dans le système benzène-caoutchouc μ est indépendant de v_p et est égal à environ 0,43 ([10]). Mais dans le système benzène-polythène μ prend des valeurs anormalement élevées et dépend lui-même de la concentration. Nous donnons ci-dessous les valeurs de μ à 50° C :

v_0	0.00423	0.00124	0.0149	0.0297	0.0564
μ	1.93	1.92	1.83	1.74	1.54

Si cependant, on admet que le benzène ne se dissout pas dans les régions cristallines du polythène et si on évalue la fraction cristalline d'après les données de Price ([11]), on trouve des valeurs de μ beaucoup plus proches de celles obtenues pour le caoutchouc. Le benzène peut de plus provoquer une certaine fusion des régions cristallines, cette fusion augmentant avec l'augmentation de la concentration du pénétrant. Ainsi μ semblera être une fonction de la concentration, à moins que l'on ne tienne compte quantitativement de la fusion.

D'après ce bref compte rendu, on peut voir que l'étude des équilibres de sorption des polymères peut fournir des informations fondamentales sur les processus de mélange et donner une image physique de ces processus ; elle peut également permettre des distinctions intéressantes entre les différents types de polymères. Ces mélanges polymère-pénétrant diffèrent de façon caractéristique, même dans les systèmes considérés comme idéaux, des mélanges de liquides simples. En outre sans ces études des équilibres, l'interprétation de la diffusion devient beaucoup plus difficile.

3. — Diffusion dans les mélanges pénétrant-polymère.

Il faut cinq coefficients de diffusion pour décrire la diffusion dans un mélange binaire de A et B ([12]). Ce sont le coefficient d'interdiffusion D_{AB} ; les coefficients intrinsèques de diffusion D_A et D_B respectivement de A et B dans le mélange ; et D^*_A et D^*_B les coefficients idéaux ou d'auto-diffusion de A et B dans le mélange. Si A et B se mélangent sans changement de volume, la relation entre D_{AB}, D_A et D_B est :

$$D_{AB} = D_A C_B V_B + D_B C_A V_A \qquad (4)$$

où C_A et C_B sont les concentrations de A et de B dans le mélange en g par unité de volume et V_A et V_B leurs volumes spécifiques. On a aussi :

$$D_A = D_A^* \frac{d\ln a_A}{d\ln C_A};\; D_B = D_B^* \frac{d\ln a_B}{d\ln C_B} \qquad (5)$$

où a_A et a_B sont les activités de A et B. Pour deux liquides interdiffusant, on peut déterminer D_{AB}, D^*_A et D^*_B directement mais pas D_A et D_B. Cependant si l'on connaît la variation de l'activité avec la concentration, l'équation 5 montre comment on peut calculer D_A et D_B à partir de D^*_A et D^*_B [13].

Dans un système pénétrant-polymère, on peut mesurer D_{AB} directement. En général le coefficient de diffusion intrinsèque D_B du polymère est extrêmement petit, si bien que pour la plupart des concentrations l'équation 4 devient

$$D_A = \frac{D_{AB}}{V_B C_B} \qquad (6)$$

Enfin, le coefficient de diffusion D déterminé par la vitesse de pénétration à l'état stable J_A à travers une membrane d'épaisseur l à l'état non gonflé est [14] :

$$\frac{1}{l}\frac{dJ_A}{dC_A} = D = D_A(V_B C_B)^9 = D_{AB}(V_B C_B)^2 \qquad (7)$$

Ainsi, la pente de la courbe donnant J_A en fonction de C_A permet d'avoir soit D_A soit D_{AB}. Le coefficient d'auto-diffusion D^*_A peut être mesuré directement, comme pour les liquides [14].

4. — Diffusion et concentration du pénétrant.

On peut classer de nombreux mélanges de polymère-monomère dans les quatre catégories indiquées dans le tableau III. Les gaz permanents dans les élastomères et probablement dans de nombreux polymères rigides [18 a] obéissent à la loi de Fick dans sa forme différentielle la plus simple qui est valable quand D_{AB} ne dépend pas de C_A. Comme les quantités dissoutes sont faibles, $V_B C_B \sim 1$, et comme la loi de Henry s'applique

$$\frac{d\ln a_A}{d\ln C_A} = 1.$$

Donc $D_{AB} = D_A = D^*_A$. Ces systèmes fournissent des études de diffusion de la plus grande importance pour comprendre l'influence de la température sur les coefficients de diffusion [15, 16, 17, 18].

Dans la catégorie 2, puisque la solubilité des pénétrants dans le polymère suit toujours la loi de Henry, $D_A = D^*_A$. Cependant la fraction en volume de pénétrant peut être appréciable, et on a $D_A = \frac{D_{AB}}{V_A C_B}$. D_{AB} et D_A sont aussi fonctions de la concentration du pénétrant. Ce comportement est typique des paraffines en C_4 et C_5 dans le caoutchouc. La diffusion dans ces mélanges a fourni de nombreuses informations concernant l'influence de la température, de la forme et des dimensions moléculaires et aussi du degré de pontage des chaînes de polymère sur les coefficients de diffusion [2].

Les diffusions dans la catégorie 3 correspondent à des systèmes où la sorption du pénétrant ne suit

TABLEAU III

Classification des systèmes polymère-monomère [1]

Isotherme de sorption	Diffusion	Exemples
(1) $C_A = kp_A$	$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB}\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$ $D_{AB} = D_A = D^*_A$	Gaz permanents et inertes diffusant et se dissolvant dans le caoutchouc et les élastomères synthétiques (15-18, 18 *a*).
(2) $C_A = kp_A$	$D_{AB} = f(C_A)$ $\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{AB}\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)$ $D_A = \frac{D_{AB}}{V_A C_B}$; $D_A = D^*_A$	Paraffines en C_4 et C_5 diffusant et se dissolvant dans le caoutchouc (2).
(3) $C_A = F(p_A)$	$D_{AB} = f(C_A)$ $\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{AB}\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)$ $D_A = \frac{D_{AB}}{V_A C_B}$; $D_A = D^*_A \frac{d\ln a_A}{d\ln C_A}$	Benzène-caoutchouc (19,9), benzène-polythène (9).
(4) $C_A = F(p_A)$	$D_{AB} = f(t, C_A)$ $\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{AB}\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)$ Pas d'évaluation rigoureuse possible de D_{AB} dans l'état transitoire de diffusion.	Diffusion dans quelques polymères à viscosité interne plus grande (20-23,6) (par exemple, acétate et nitrate de cellulose ; acétate de polyvinyle ; polystyrène).

pas la loi de HENRY dans tout le domaine expérimental de pression de vapeur et où $\frac{dln a_A}{dln C_A} \neq 1$. Par conséquent

$$D_A \simeq \frac{D_{AB}}{V_A C_B}; D_A = D_A^* \frac{d \ln a_A}{d \ln C_A}$$

Il a été montré tout récemment que le facteur temps peut intervenir dans D_{AB} ou D_A pour le benzène diffusant dans le caoutchouc ou le polythène [9], mais c'est beaucoup moins net que dans le cas des polymères de la catégorie 4 (section 5).

Dans un flux de diffusion régi par un gradient de potentiel chimique, on a déjà montré que [1] :

$$D_A = kT.B_A \frac{d \ln a_A}{d \ln C_A} \quad (8)$$

où B_A est la mobilité de A dans le polymère. Des équations 5 et 8 il résulte que

$$D_A^* = kTB \quad (9)$$

Puisque, dans les systèmes de diffusion de la catégorie 2, $\frac{dln a_A}{dln C_A} = 1$, la dépendance de la concentrations dans D_A doit être celle de la mobilité B. AITKEN et BARRER [2] ont étudié cette propriété et ont trouvé pour les paraffines en C_4 et C_5 diffusant dans le caoutchouc que

$$B_A = B_0(1 + bC_A) \quad (10)$$

dans le domaine des sorptions obéissant à la loi de HENRY. Comme on le voit sur la figure 3, le coefficient b décroît normalement quand la température croît. On a essayé de l'expliquer par le fait que, lorsque la température croît, la mobilité thermique accrue des chaînes remplace de plus en plus la mobilité due à l'action plastifiante des molécules de pénétrant.

Dans la diffusion de la catégorie 3, la loi de HENRY ne régit plus les isothermes de sorption, et donc $C_A = f(p_A)$. Par suite $\frac{dln a_A}{dln C_A} \left(\simeq \frac{dln p_A}{dln C_A}\right)$ doit être obtenu à partir des isothermes et contribue donc de façon importante à ce que D dépende de la concentration. Une fois que l'on a déterminé $\frac{dln a_A}{dln C_A}$ on a retrouvé à nouveau [20] les relations entre la mobilité B et la concentration. Pour les coefficients de diffusion D_A ou D_{AB}, trois sortes de relations empiriques entre le coefficient de diffusion et la concentration ont donné des résultats moyennement satisfaisants [24, 25, 26, 27, 8, 2].

$$D_A = D_{C=0} \exp \alpha C_A \quad (11)$$

$$D_A = D_{C=0}(1 - \gamma C_A)^{-2}$$

$$D_A = D_{C=0}(1 + bC_A) \text{ (seulement pour les grandes dilutions)}$$

Ces relations ne doivent pas jusqu'à présent être considérées comme ayant une importance fondamentale. Tous les systèmes de diffusion ne présentent pas des coefficients α, γ, ou b qui décroissent si rapidement lorsque la température croît, ainsi que le font les valeurs de b pour les paraffines diffusant dans le caoutchouc, comme on le voit sur la figure 3. Par exemple, dans l'éthyl-cellulose, nous avons trouvé que les valeurs de α dans l'équation 11 changent peu avec la température pour ces mêmes paraffines [8].

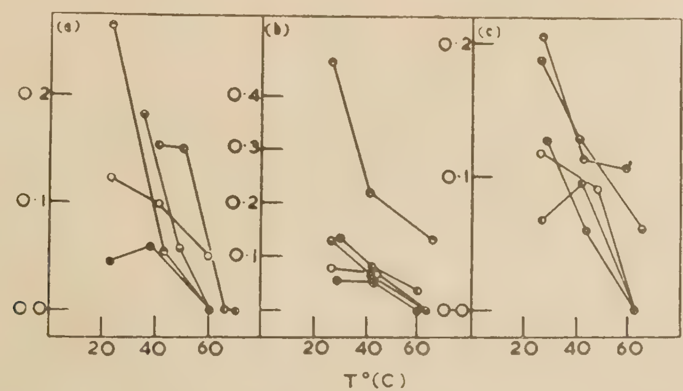


Fig. 3. — Variation de b avec la température (2).
Symboles : ○ n-butane
● isobutane
◐ néopentant
◓ n-pentane
◒ isopentane

5. — Systèmes de diffusion de la catégorie 4 du tableau III.

Jusque-là nous n'avons encore rien dit de la très importante quatrième catégorie des processus de diffusion et de sorption polymère-pénétrant. Ici les chaînes de polymère réagissent plus fortement les unes sur les autres et sont en général plus rigides avec moins de mouvement et rotation par segments. Si les molécules de pénétrant entrent dans le polymère, elles peuvent entraîner une réorganisation des chaînes, comme pour le caoutchouc. Dans l'état transitoire, l'écoulement en masse du polymère s'accompagne de gonflement [1, 12, 28], avec orientation de la chaîne qui s'en va en mourant lentement. En outre le gonflement du polymère peut rompre les liaisons inter-chaînes plus faibles, mais, par suite des plus grandes forces inter-chaînes, ces liaisons lâchent à une vitesse beaucoup plus lente que dans le caoutchouc et les réarrangements qui y sont associés ne se font que lentement, sur de longues périodes de temps. Nous pouvons appeler ces changements lents « processus de relaxation ». Ces processus eux-mêmes font que l' « histoire » et le temps sont liés aux phénomènes de sorption et de diffusion [6, 29, 30]. On peut cependant adopter une très grande échelle de temps pour mesurer les équilibres de sorption, si bien que la relaxation peut finalement disparaître pour donner des isothermes de sorption reproductibles pour le pénétrant (par exemple paraffines dans l'éthylcellulose pour des fractions en volume de pénétrant inférieures à 0,1) [7, 8]. Dans d'autres cas, ainsi que nous l'avons expliqué plus haut dans la discussion de la figure 2, il est impossible d'éliminer le facteur temps pour une durée raisonnable de l'expérience (par exemple H_2O dans la cellulose régénérée) [31].

Ce qui est vrai pour la sorption est encore plus vrai pour les méthodes de mesure des coefficients de diffusion D à l'état transitoire, où l'échelle de temps des essais est maintenant nécessairement beaucoup plus petite. Ces mesures de D à l'état transitoire sont basées sur les vitesses d'absorption et de désorption du pénétrant [2], ou sur le processus du retard de temps [15, 2, 33]. D'autre part l'échelle temps des mesures peut être fortement augmentée si les coefficients de diffusion sont déterminés par les vitesses de pénétration du pénétrant à travers une membrane de polymère dans l'état stable (équation 7). Ici le système peut être laissé un certain temps pour qu'il s'établisse à sa vitesse d'écoulement finale. Ainsi, dans les milieux de diffusion polymérisés où des processus de relaxation lente suivent l'entrée du pénétrant dans le polymère, seule la méthode à l'état stable devrait être utilisée pour mesurer D. Dans l'état transitoire, D est fonction non seulement de la concentration mais aussi du temps et utiliser des méthodes élaborées pour les cas où D est fonction de la concentration mais *non* du temps ne peut pas donner de réponses correctes. D'autre part il n'existe encore aucun procédé mathématique pour résoudre l'équation $\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial C_A}{\partial x}\right)$ qui donne D quand D dépend en même temps de t et de C_A.

La situation peut être considérée de la façon suivante. Supposons que τ soit le temps de relaxation pour la réorganisation de la chaîne qui est potentiellement capable de modifier D et ainsi d'introduire la dépendance du temps dans l'expression de D.

τ décroîtra lorsque la température augmentera, ainsi que le montre la figure 4 *a*. Représentons par AB le temps pris par l'essai de diffusion à l'état transitoire au cours duquel on évalue D. A hautes températures quand $\tau \ll AB$, la relaxation de la chaîne marchera effectivement de front avec la diffusion et le facteur temps n'interviendra pas dans D. De même à basses températures quand $\tau \gg AB$ il ne se produira aucune relaxation des chaînes pendant la durée de l'essai et ainsi le facteur temps n'interviendra pas dans D. D'autre part dans l'intervalle de température intermédiaire dans lequel τ et AB sont comparables (aire ombrée sur la figure 4 *a*), la relaxation sera continue en tout point dans le milieu et D sera fonction de t ainsi que de C_A.

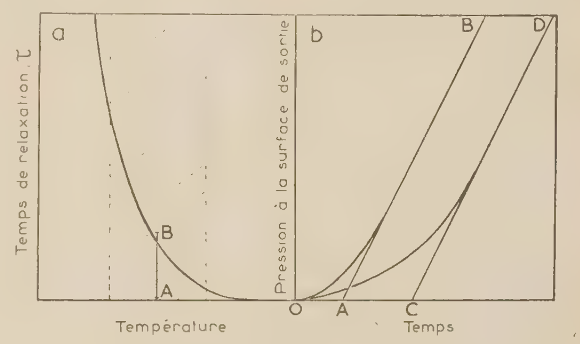


Fig. 4 *a*. — Temps de relaxation en fonction de la température.
Fig. 4 *b*. — Pression à la surface de sortie en fonction du temps :
Courbe OB : relaxation rapide.
— OD : relaxation lente.
OA et OC correspondent aux retards de temps.

Nous avons récemment mis au point une méthode pour trouver si le temps intervenait dans D [9]. Elle consiste à mesurer D par une méthode à grande échelle de temps (état stable) et un procédé à échelle de temps plus courte (retard de temps). Ceci présente le grand avantage que les deux mesures peuvent être faites en utilisant la même membrane au cours du même essai. S'il n'y a pas de relaxations lentes des chaînes, les deux méthodes devraient donner les mêmes valeurs de D. Mais si les valeurs de D ne sont pas les mêmes, seules les valeurs à l'état stable seront correctes, tandis qu'on pourra conclure à la présence

de relaxations dans le polymère, avec des temps de relaxation non négligeables en comparaison du retard de temps.

Les relaxations lentes font que le retard de temps est nécessairement augmenté, car tant que celles-ci continuent, la vitesse de transmission varie. Ainsi sur la figure 4 *b*, le retard de temps OA, en l'absence de relaxation lente, doit être modifié en OB en présence de cette relaxation, si bien que le D *apparent* est diminué. D'autre part, si on laisse suffisamment de temps, on obtient éventuellement la même vitesse de pénétration à l'état stable, ce qui est mis en évidence par les pentes identiques de AC et BD.

Cette méthode a été appliquée pour les systèmes benzène-caoutchouc et benzène-polythène. On a trouvé dans les deux cas que les valeurs de D à l'état stable, ou vrai, étaient légèrement plus fortes que les valeurs *apparentes* de D, dérivées du retard de temps (fig. 5) (9). Par conséquence, même dans les systèmes benzène-caoutchouc et benzène-polythène il peut se produire à un certain point des processus de relaxation à une échelle de temps qui est comparable au retard de temps.

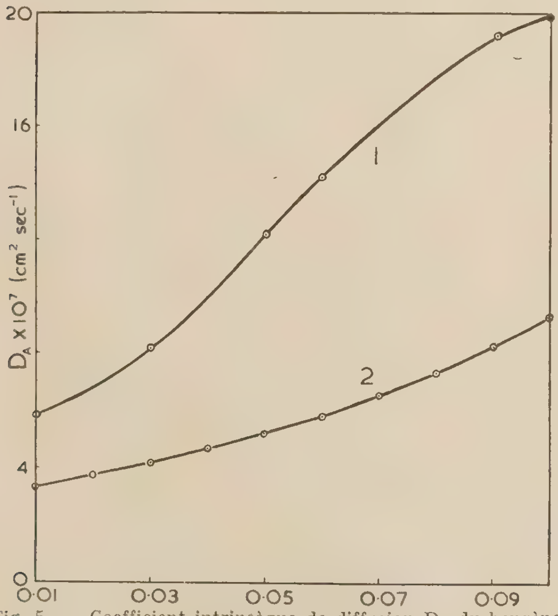


Fig. 5. — Coefficient intrinsèque de diffusion D_A du benzène dans le caoutchouc à 50° C (9).
Courbe 1 : coefficient de diffusion à l'état vrai ou stable.
— 2 : coefficient de diffusion apparent à partir des données de retard du temps.

6. — Configuration moléculaire et coefficient de diffusion.

L'influence de la configuration moléculaire sur les coefficients de diffusion a été mesurée en utilisant des halogénures d'alkyle ou plus habituellement des molécules de paraffines dans lesquelles la longueur de chaîne et le degré de ramification des chaînes peuvent être systématiquement modifiés. Les polymères utilisés comme milieux de diffusion comprenaient le caoutchouc (2, 34), le poly-isobutylène (35), le polystyrène (21), et l'éthyl-cellulose (6, 7, 8). En général on a observé qu'en ajoutant un groupe CH_3 dans une chaîne latérale on réduit D dans une plus grande mesure qu'en augmentant la longueur de la chaîne avec un atome de carbone. La double ramification de la chaîne (par exemple néo-pentane) produit aussi une plus grande réduction de D que la ramification simple (par exemple iso-pentane). Il est possible d'établir une corrélation jusqu'à un certain point entre ces effets et les dimensions moléculaires réelles. Ainsi, dans le tableau IV, l_1 est la dimension minimum, l_2 la dimension la plus petite venant immédiatement après dans la direction

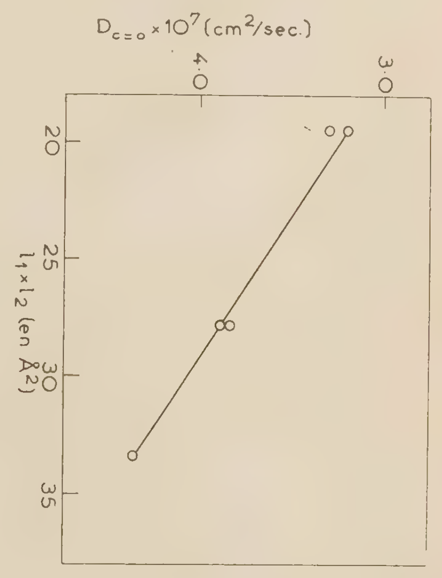


Fig. 6. — Relation entre $D_{C=0}$ et $l_1 l_2$ (2).

normale à l_1 et l_3 est à angles droits avec l_1 et l_2. La figure 6 (2) est le graphique des coefficients de diffusion $D_{C=0}$ en fonction de $l_1 l_2$.

TABLEAU IV

Dimensions l_1, l_2 *et* l_3 *de quelques paraffines*

Gaz	l_1	l_2	l_3
n-butane	4,00	4,89	7,77
iso-butane	4,51	6,18	6,51
n-pentane	4,00	4,89	9,03
iso-pentane	4,51	6,18	7,77
neo-pentane	5,78	5,78	5,78

Il y a nettement une corrélation qui laisse supposer que, dans chacun des processus de diffusion, la molécule de pénétrant se déplace avec le plus de facilité quand elle a sa plus petite section transversale normale à la direction de l'écoulement.

L'effet du pontage du polymère sur D n'a été étudié systématiquement que pour le caoutchouc [2, 34]. En général, le coefficient de diffusion pour une paraffine donnée décroît avec le degré de pontage. Ceci apparaît sur la figure 7[2], dans laquelle

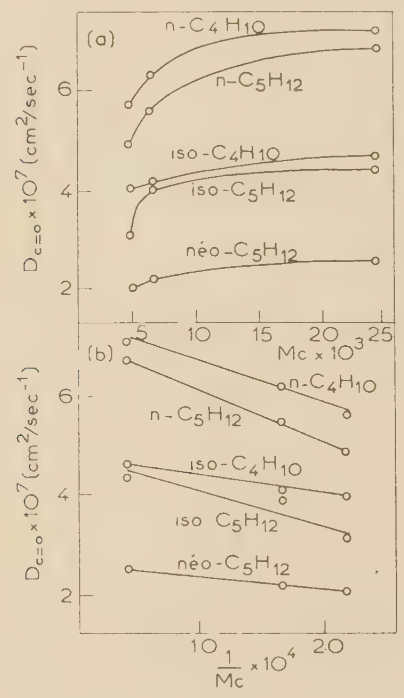


Fig. 7. — *a*) Variation de $D_{C=0}$ avec Mc à 50° C.
b) Variation de $D_{C=0}$ avec I/Mc à 50° C (2).

M_c est le poids moléculaire des chaînes de caoutchouc entre les points de ramification.

7. — Influence de la température sur les coefficients de diffusion.

On a démontré il y a quelque temps [36] que $D = D_0 \exp - E/RT$, c'est-à-dire que D dépend exponentiellement de la température. On a aussi montré, que pour les espèces simples, l'énergie d'activation E ne dépendait pas beaucoup du poids moléculaire des espèces diffusantes (tableau V), en ce qui concerne les élastomètres [15], mais que E dépendait beaucoup des dimensions moléculaires pour les membranes entièrement rigides comme les verres

TABLEAU V

E et D_0 dans l'équation $D = D_0 \exp - E/RT$ pour la diffusion dans les élastomères

Gaz	Polymère	E (cal/mol)	D (cm^2/s^{-1})
Hélium	Perbunan 18	4 200	0,019
	Caoutchouc naturel	4 300	0,031
	Isoprène - acrylonitrile copolymère	4 900	0,031
	Perbunan (German).....	5 200	0,077
	Hycar OR 25	5 200	0,074
	Hycar OR 15	5 500	0,087
	Caoutchouc au butyle ...	5 800	0,015
Hydrogène	Polybutadiène	5 100	0,053
	Caoutchouc naturel	6 000	0,26
	Perbunan 18	6 200	0,23
	Perbunan (German).....	6 900	0,52
	Isoprène - méthacrylonitrile co-polymère	6 900	0,41
	Hycar OR 25	7 000	0,52
	Isoprène - acrylonitrile copolymère	7 400	0,67
	Caoutchouc au méthyle ..	7 500	1,3
	Vulcaprène A	7 600	0,98
	Hycar OR 15	7 600	0,92
	Caoutchouc au butyle....	8 100	1,36
	Néoprène (vulcanisé) ...	9 250	9,0
	Chloroprène	9 900	39,4
Oxygène	Polybutadiène	6 800	0,15
	Perbunan 18	8 100	0,69
	Caoutchouc naturel	8 300	1,94
	Perbunan (German).....	9 200	2,4
	Isoprène - méthacrylonitrile co-polymère	9 600	2,6
	Polyméthylpentadiène ..	9 800	8,5
	Vulcaprène A	10 200	7,0
	Hycar OR 25	10 300	9,9
	Hycar OR 15	10 900	13,6
	Caoutchouc au méthyle..	11 100	20
	Caoutchouc au butyle....	11 900	43
	Isoprène - acrylonitrile copolymère	12 700	70
Argon	Butadiène-styrène co-polymère	9 000	1,84
	Butadiène - méthylméthacrylate co-polymère ..	10 300	15,1
	Néoprène (vulcanisé)....	11 700	54,6
Azote	Polybutadiène	7 200	0,22
	Perbunan 18	8 500	0,88
	Caoutchouc naturel	8 700	2,6
	Butadiène-styrène co-polymère	8 900	0,93
	Perbunan (German).....	10 400	10,7
	Polyméthylpentadiène ..	11 100	42
	Butadiène - méthylméthacrylate co-polymère....	11 500	38
	Butadiène - acrylonitrile co-polymère	11 500	28,1
	Isoprène - méthacrylonitrile co-polymère	11 600	39
	Hycar OR 25	11 700	56
	Vulcaprène A	11 700	55
	Néoprène (vulcanisé) ...	11 900	79
	Caoutchouc au butyle...	12 100	34
	Caoutchouc au méthyle..	12 400	105
	Hycar OR 15	12 700	131
	Isoprène - acrylonitrile copolymère	14 500	1 880

TABLEAU V *(suite).*

E et D_0 dans l'équation $D = D_0 \exp - E/RT$ pour la diffusion dans les élastomères

Gaz	Polymère	E (cal/mol)	D (cm²/s⁻¹)
Gaz carbonique	Polybutadiène	7 300	0,24
	Caoutchouc naturel	8 900	3,7
	Perbunan 18	9 200	2,4
	Perbunan (German)	10 700	13,5
	Vulcaprène A	11 800	42
	Caoutchouc au butyle	12 000	36
	Hycar OR 25	12 000	67
	Isoprène - méthacrylonitrile co-polymère	12 200	81
	Caoutchouc au méthyle	12 800	160
	Hycar OR 15	13 400	360
	Isoprène - acrylonitrile co-polymère	14 400	1 150

de silice ([37]). Ce résultat peut s'expliquer en admettant que E dans les élastomères comprend non seulement la molécule diffusante mais aussi un certain nombre de segments de polymère l'entourant. Ainsi la molécule de pénétrant n'est qu'une partie de cette zone d'activation et on ne pouvait donc pas s'attendre à ce que par ses dimensions elle régisse entièrement la grandeur de E.

Les valeurs de E indiquées dans le tableau V ([1]) sont plus grandes que ne sont celles obtenues pour l'interdiffusion de liquides moléculaires simples ([38]), mais elles sont normalement plus faibles que celles obtenues pour l'interdiffusion des métaux et autres cristaux ([38]). Une propriété à remarquer de l'équation d'ARRHENIUS $D = D_0 \exp - E/RT$ pour la diffusion dans les élastomères et dans de nombreux autres polymères, est que l'on trouve souvent des valeurs de D_0 d'une grandeur inhabituelle (tableau V). Ceci tend encore à confirmer le point de vue que l'énergie d'activation s'étend sur une zone d'activation, car en exprimant cette idée ([15, 16, 1])

$$D \sim \left[d^2\nu\rho_f\left(\frac{E+(f-1)RT}{RT}\right)^{f-1}\frac{1}{(f-1)!}\exp-(f-1)\right]\exp(-E/RT)$$

L'expression entre crochets correspond à D_0 dans l'équation d'ARRHENIUS. d est la distance de mouvement de la molécule de pénétrant pour chaque acte unitaire de diffusion, ν sa fréquence de vibration. ρ_f est un facteur numérique qui ne peut pas dépasser l'unité et f donne le nombre des degrés approximatifs de liberté parmi lesquels l'énergie d'activation est distribuée dans la zone d'activation. Il est clair que plus cette zone est grande, plus f tendra à être grand. $d^2\nu$ peut être pris comme égal environ à 10^{-3}. Mais pour les valeurs de E et f normalement observées, les autres termes déterminant D_0 peuvent avoir des valeurs très grandes et en conséquence il arrive souvent que D_0 lui-même atteigne des valeurs exceptionnelles.

8. — Conclusion.

Dans ce compte rendu nous avons donné un certain nombre de propriétés de diffusion et de solubilité dans les élastomères ; ces propriétés ont été choisies pour indiquer plusieurs directions de recherches dans cet important domaine. Par suite de la grande importance technique des polymères il a été fait un très grand nombre de recherches et la présente discussion ne touche que quelques aspects dont l'auteur lui-même s'est occupé. On peut prédire avec certitude que l'on continuera à faire des découvertes en ce qui concerne la diffusion et la solution, découvertes qui permettront de mieux comprendre encore les phénomènes de base de la solubilité et du transport dans les polymères. Ce domaine est un de ceux qui a déjà de nombreuses liaisons avec les différents aspects de la science des polymères.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour un article résumant un certain nombre d'entre eux, voir R. M. BARRER. — *Jour. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 178.
(2) A. AITKEN et R. M. BARRER. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 116.
(3) G. GEE. — *Quarterly Rev. of the Chem. Soc.*, London, 1947, **1**, 265.
(4) $\Phi_0 = \frac{E}{V}$ où E est l'énergie latente de vaporisation et V_0 le volume moléculaire de la paraffine.
(5) P. J. FLORY. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 51.
(6) R. M. BARRER, J. A. BARRIE et J. SLATER. — *Jour. Polymer Sci.*, 1957, **23**, 315.
(7) R. M. BARRER et J. A. BARRIE. — *Ibid.*, 1957, **23**, 231.
(8) R. M. BARRER, J. A. BARRIE et J. SLATER. — *Ibid.*, sous presse.
R. M. BARRER et J. A. BARRIE, en préparation.
(9) R. M. BARRER et R. R. FERGUSSON, en préparation.
(10) G. GEE et W. J. C. ORR. — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 507 ;
G. GEE et L. TRELOAR. — *Ibid.*, 1942, **38**, 147.
(11) F. P. PRICE. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 973.
(12) Ref. 1, et aussi P. CARMAN et L. STEIN. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 619 ;
G. S. HARTLEY et J. CRANK. — *Ibid.*, 1949, **45**, 801 ;
L. S. DARKEN. — *Trans. Am. Inst. Mech. Eng.*, 1948, **175**, 184.
(13) par ex. P. CARMAN et L. STEIN. — Ref. 12, pour plusieurs paires de liquide ;
G. S. PARK. — *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 107 pour isopentane-polyisobutène.
(14) G. S. HARTLEY et J. CRANK. — Ref. 12.
(15) R. M. BARRER. — *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 628 et 644.
(16) R. M. BARRER. — *Ibid.*, 1942, **38**, 322 ; 1943, **39**, 48, 59 et 237.
(17) G. J. VAN AMERONGEN. — *J. Polymer Sci.*, 1950, **5**, 307.
(18) G. J. VAN AMERONGEN. — *J. App. Phys.*, 1946, **17**, 972.

(18 *a*) P. MEARES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3415.
(19) M. J. HAYES et G. S. PARK. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1134 ; 1956, **52**, 949.
(20) C. ROBINSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A. 204**, 339 ; J. CRANK et C. ROBINSON. — Réf. 28.
(21) G. PARK. — Réf. 30, *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 11 ; 1950, **46**, 684 ; 1951, **47**, 1107.
(22) F. A. LONG et L. J. THOMPSON. — *J. Polymer Sci.*, 1955, **15**, 413 ;
F. A. LONG, E. BAGLEY et J. WILKINS. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1412.
(23) P. DRECHSEL, J. L. HOARD et F. A. LONG. — *J. Polymer Sci.*, 1953, **10**, 241 ;
R. J. KOKES et F. A. LONG. — Réf. 26 ;
L. MANDELKERN et F. A. LONG. — Réf. 29.
(24) G. PARK. — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 684 ; 1951, **47**, 1007.
(25) J. CRANK et G. PARK. — *Ibid.*, 1949, **45**, 240.
(26) R. J. KOKES et F. A. LONG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **76**, 6142.
(27) H. FUJITA et A. KISHIMOTO. — *Textile Res. Jour.*, 1953, **23**, 59.
(28) J. CRANK et C. ROBINSON. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1951, **A. 204**, 549.
(29) F. A. LONG, E. BAGLEY et J. WILKENS. — Réf. 22 ;
L. MANDELKERN et F. A. LONG. — *J. Polymer Sci.*, 1951, **4**, 457;
R. J. KOKES, F. A. LONG et J. L. HOARD. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 711 ;
P. DRECHSEL, J. L. HOARD et F. A. LONG. — *J. Polymer Sci.*, 1953, **10**, 241.
(30) J. CRANK et G. S. PARK. — *Trans. Faraday Soc.*, 1951, **47**, 1072 ;
G. PARK. — *J. Polymer Sci.*, 1953, **11**, 97.
J. CRANK. — *Ibid.*, 1953, **11**, 151 ; *Trans. Faraday Soc.* 1955, **51**, 1632.
(31) J. NEWS. — Communication privée.
(32) J. CRANK et M. E. HENRY. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 636 ;
S. PRAGER et F. A. LONG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4072 ;
R. J. KOKES, F. A. LONG et J. L. HOARD. — Réf. 29.
(33) H. L. FRISCH. — *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 93.
(34) R. M. BARRER et G. SKIRROW. — *J. Polymer Sci.*, 1948, **3**, 549, 564.
(35) S. PRAGER et F. A. LONG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4072.
(36) R. M. BARRER. — *Nature*, 1937, **140**, 106 ;
Diffusion in and through solids, C. U. P., 1951, chap. 9 ; aussi réf. 15.
(37) R. M. BARRER. — *J. Chem. Soc.*, 1934, 378 ; et *Diffusion in and through solids*, réf. 36.
(38) R. M. BARRER. — *Diffusion in and through solids*, chap. 6 et 9 ; et réf. 15.

QUELQUES REMARQUES SUR LA SIGNIFICATION ET LA VALIDITE DES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DANS LES GELS ET AUTRES MILIEUX

par R. MARIGNAN et G. CROUZAT-REYNES

[*Faculté de Pharmacie, Université de Montpellier*]

SOMMAIRE

En étudiant la diffusion dans les gels, qui nous intéressait particulièrement et que nous avons prise comme exemple, nous avons été amené à formuler un certain nombre de remarques sur la signification et la validité des méthodes de mesures des coefficients de diffusion. Bien que simples, ces notions nous ont paru utiles à rappeler parce qu'elles sont encore trop souvent méconnues aussi bien pour les milieux envisagés que pour tous autres systèmes, auxquels elles pourront être étendues directement.

L'étude de la diffusion dans les gels, en dehors de l'intérêt biologique évident qu'elle peut présenter, est susceptible de fournir des renseignements non négligeables sur le comportement physico-chimique de ces milieux et pour l'interprétation du phénomène d'échange d'ions.

On ne saurait, dans ce domaine si complexe, espérer donner à l'heure actuelle des interprétations quantitatives entièrement satisfaisantes d'autant que, si, pour les liquides et les solutions, la littérature nous a apporté ces dernières années de nombreux coefficients de self diffusion et de « traceur-diffusion », obtenus dans des conditions théoriquement satisfaisantes, il n'en est pas de même pour la diffusion dans les gels. Tout apport de résultats expérimentaux parfaitement valables et directement utilisables paraît encore souhaitable dans ce domaine.

Dans ce but et aussi pour essayer de faire la part des facteurs qui règlent la valeur du coefficient de diffusion d'une particule dans ces milieux, nous avons déterminé, à l'aide des radioéléments, les coefficients d'auto-diffusion de certains ions dans des gels, spécialement dans des polyélectrolytes et, à des fins de comparaison, dans des sols et des solutions aqueuses.

Nous avons été ainsi conduits à reconsidérer la validité, pour certains systèmes diffusants, de quelques méthodes classiques de détermination des coefficients de diffusion et à nous demander qu'elle était, pour ces systèmes, la signification réelle des résultats obtenus.

Les conclusions, objets de cette communication, bien que faites à propos de la diffusion dans les gels, s'appliquent aussi de façon plus générale à tous les systèmes présentant certaines caractéristiques des précédents, caractéristiques que nous préciserons par la suite.

* * *

Les méthodes les plus largement utilisées pour étudier la diffusion dans les gels ont toujours été certainement celles en régime variable. Elles sont aussi actuellement fort employées pour l'étude des résines échangeuses d'ions et interviennent, à côté des méthodes en régime permanent, pour fournir un élément d'information sur les solides minéraux et organiques, les polymères en particulier.

Leur application à des phénomènes de diffusion pure dans des milieux isotropes et homogènes, ne soulève aucun problème particulier : la théorie générale basée sur l'analogie avec la diffusion de la chaleur est satisfaisante et il suffit dans l'expérience de respecter les conditions bien connues imposées pour l'application de la loi simple de FICK.

Soulignons cependant que s'il est relativement facile de suivre le phénomène en fonction de certaines variables (temps, abscisse), on ne saurait accorder la même signification, trop précise, aux valeurs mesurées aux différents stades de cette évolution.

Ainsi dans le problème de diffusion en milieu semi-infini (problème nº 2 de STEPHAN), où après avoir mis en contact une solution de concentration Co maintenue constante avec un cylindre infini de gel, on analyse au temps t, la distribution des concentrations C en des points d'abscisses différentes, la précision est d'autant meilleure que le rapport C/Co est petit ; à condition évidemment que l'erreur relative sur C n'augmente pas alors trop rapidement,

ce qui est facilement réalisable en utilisant, comme nous l'avons fait, les radioindicateurs. Il est à noter aussi qu'une même erreur sur C/Co se répercutant d'autant plus sur le coefficient de diffusion que ce rapport est grand, conduit donc, dans une même expérience, à des valeurs non constantes et progressivement variables d'une abscisse à l'autre.

De façon analogue, dans la méthode de désorption, où on suit au cours du temps la diffusion d'une substance hors d'un volume fini, si on opère sur des temps courts, ou a fortiori si, comme on le fait parfois dans l'étude des échangeurs d'ions, on analyse le phénomène dès le temps zéro, il faudra que la détermination des concentrations soit effectuée avec une précision extrême pour que l'erreur sur le coefficient de diffusion ne soit pas prohibitive.

* * *

Tant qu'on a affaire à un phénomène de diffusion pur dans un milieu isotrope et homogène, la définition du coefficient de diffusion est tirée sans ambiguïté de la loi de Fick et les méthodes de mesure en régime permanent comme celles en régime variable conduisent à ce seul coefficient. Mais, pour les gelées, un premier problème, inattendu se pose : celui des définitions mêmes et des méthodes de mesure à choisir.

En effet, pour les solides et les corps poreux, les grandeurs qui caractérisent la diffusion d'une substance *dans* et *à travers* eux, ont été distinguées depuis longtemps et pour les déterminations correspondantes (technique et calcul) il est évidemment tenu compte de la structure de ces milieux. Il ne paraît pas par contre en avoir été de même pour les gelées et autres milieux analogues. Une certaine ambiguïté subsiste en ce sens que les définitions données et les techniques suivies par certains, sont souvent incompatibles avec leurs propres hypothèses sur les facteurs susceptibles d'expliquer la valeur du coefficient de diffusion dans ces milieux.

Parler d'hétérogénéité, de porosité d'un gel, de volume non disponible pour la diffusion, toutes hypothèses qui ont été souvent avancées, impose au moins d'en tirer les conséquences pour les définitions : c'est-à-dire distinguer entre le coefficient de diffusion qui caractérise la faculté de diffusion d'une substance dans le milieu et le coefficient de perméabilité qui rend compte de la possibilité de passage de cette substance à travers le milieu. Ce faisant, le choix de la méthode de mesure à utiliser est automatiquement fixé ; il est en effet facile en régime permanent d'atteindre le coefficient de perméabilité. Quant au coefficient de diffusion, s'il peut être obtenu par une méthode de désorption, directement valable à cause de la façon dont est déterminée la concentration initiale, on ne pourra le mesurer avec les méthodes de pénétration que moyennant l'obtention de certaines données supplémentaires, telle que la quantité de substance qui peut réellement diffuser dans le milieu au bout d'un temps infini.

Sans vouloir discuter ici des limites plus ou moins précises entre corps poreux et non poreux, il est certain que la portée de cette remarque est sans doute limitée à cause de la faible concentration en matière solide des gels couramment étudiés. Nous avons cru cependant utile de la faire, d'abord pour lever toute équivoque, et aussi parce que de telles hypothèses ont été effectivement avancées pour expliquer la valeur du coefficient de diffusion dans les gels sans que l'on en tire les conséquences nécessaires pour les mesures et les interprétations.

* * *

En dehors des cas envisagés jusqu'à présent, le processus réel de diffusion est souvent plus complexe, tout un ensemble de phénomènes nouveaux pouvant intervenir. Certains sont fondamentaux à connaître, mais d'autres uniquement perturbateurs doivent être éliminés.

Le coefficient de diffusion doit certes refléter les modifications de mobilité que subit la particule en se déplaçant dans le milieu. Et en particulier dans le cas de la diffusion des ions dans des polyélectrolytes, les mesures des coefficients de diffusion correctement effectuées, peuvent nous renseigner sur les interactions possibles. C'est d'ailleurs ce que nous étudions actuellement en portant notre attention non seulement sur les ions compensateurs, mais aussi sur les ions de même signe.

Mais pour être valables, les résultats doivent être obtenus moyennant certaines précautions. En effet, comme c'est toujours le cas dans l'étude des gels et des résines, les mesures sont faites en mettant en contact deux phases différentes et des phénomènes secondaires peuvent alors se produire.

Un exemple, réellement observé, précisera mieux notre pensée et permettra d'évaluer l'importance de l'erreur qui en résulte.

Il a trait à la diffusion de l'ion phosphorique dans un gel polyélectrolytique, en l'espèce la gélatine ; système qui peut paraître assez particulier mais qui en réalité est assez étudié et qui présente aussi certaine analogie avec les échangeurs d'ions.

Nous avons suivi la diffusion de l'ion phosphorique marqué avec ^{32}P dans des gels de gélatine dans les conditions opératoires, déjà évoquées, du problème n° 2 de Stephan ; solution et gel avaient initialement, soulignons-le, la même concentration en phosphate de sodium stable.

Les résultats, éminemment reproductibles, mon-

trent au même instant *t* une augmentation avec l'abscisse du coefficient de diffusion et la variation relative est d'autant plus marquée que la concentration en gélatine du milieu est plus élevée.

Diffusion de l'ion PO_4H^{--} *dans des gels de gélatine à* 2 %, 5 % *et* 10 %

Concentration initiale des deux phases en phosphate de sodium : M/10

$\theta = 16°$ $t = 417\,000$ s

$\frac{C}{Co}$	Gel 10 % D . 10^6	Gel 5 % D . 10^6	Gel 2 % D . 10^6
0,55	1,55	2,44	3,35
0,50	1,74	2,70	3,64
0,45	1,98	2,95	3,85
0,40	2,02	3,18	4,06
0,35	2,38	3,37	4,23
0,30	2,55	3,55	4,37
0,25	2,70	3,70	4,50
0,20	2,84	3,82	4,59
0,15	3,00	3,93	4,68
0,10	3,14	4,01	4,72
0,05	3,28	4,13	4,78
0,03	3,35	4,18	4,82
0,01	3,44	4,24	4,85

x croissant ↓

L'interprétation, étayée par des mesures sur l'état d'équilibre finalement atteint, est aisée. Dans un tel système, une modification en cours d'expérience de la répartition ionique initiale se produit ; un équilibre, du type de DONNAN par exemple, tend à s'établir. L'égalité des concentrations réalisée au début de l'expérience dans les deux phases en présence, n'est plus la condition suffisante pour une mesure correcte du coefficient de self-diffusion, l'activité de l'ion phosphorique variant alors jusqu'à établissement de l'état d'équilibre.

Si par contre nous modifions légèrement la technique et lançons, ce qui est d'ailleurs très facilement réalisable avec les radioindicateurs, la diffusion dans le gel non pas d'une solution de l'électrolyte étudié mais d'un gel de concentration identique en cet électrolyte, les conditions théoriques sont à ce moment-là satisfaisantes, comme l'ont montré les expériences d'équilibre et les résultats deviennent alors les suivants :

Diffusion de l'ion PO_4H^{--} *dans les gels de gélatine à* 5 %
Méthode gel contre gel
$\theta = 21°$

x croissant ⟶

C/Co	0,33	0,264	0,192	0,133	0,089	0,055	0,032
D . 10^6	5,10	4,95	5,05	4,90	4,99	4,93	4,89
C/Co	0,018	0,0096	0,0049	0,0024			
D . 10^6	4,95	4,90	4,91	4,87			

Avec une autre technique, telle que celle couramment utilisée à l'heure actuelle pour l'étude des échangeurs d'ions (diffusion hors d'un volume fini) et au cas où des phénomènes analogues aux précédents pourraient être envisagés, le coefficient de diffusion, mesuré sans précaution spéciale, ne saurait avoir de signification car il varierait en fonction du temps. Il est alors en effet nécessaire de n'étudier la diffusion qu'après avoir laissé l'état d'équilibre s'établir au préalable entre la résine et la solution extérieure.

De façon générale, toute détermination de coefficient de diffusion impliquera, pour éviter une évolution de l'état du système, d'opérer en absence de gradient de potentiel chimique, ce qui sera facilement réalisable en mettant en contact deux milieux de composition absolument identique ou dans le cas d'un système polyphasé après établissement de l'état d'équilibre; précaution que nous n'avons jamais vu respectée dans l'étude des gels et aussi trop peu souvent pour les échangeurs d'ions.

* * *

DISCUSSION

F. Helfferich. — M. MARIGNAN, dans son excellente publication, a critiqué quelques méthodes de détermination des coefficients de diffusion dans les gels. Je suis tout à fait d'accord avec lui. J'aimerais même aller plus loin : toutes les méthodes, à l'exception des méthodes isotopiques en équisol, sont basées sur des théories qui ne rendent pas compte de l'effet du potentiel électrique de diffusion. On verra l'importance de cet effet dans notre publication.

R. Marignan. — Je suis très sensible à l'approbation de M. HELFFERICH. En réalité nos critiques visaient également les méthodes d'étude des échangeurs d'ions et nos conclusions sont identiques.

J. Salvinien. — Lorsque l'on superpose les deux gels, quelles sont les conditions aux limites que vous adoptez pour faire les calculs ?

R. Marignan. — Les conditions aux limites à fixer pour la résolution mathématique du problème envisagé sont évidemment différentes dans ce cas.

Saunders. — Avez-vous fait des expériences avec les gels de polystyrène ?

R. Marignan. — Non, pas pour le moment.

PROCESSUS DE DIFFUSION CONFIGURATIONNELLE DANS LES GELS

par JOHN D. FERRY, D. J. PLAZEK
et George E. HECKLER

[*Department of Chemistry, University of Wisconsin*]

SOMMAIRE

Dans les gels dont la structure est un réseau de filaments macromoléculaires, la configuration de ces filaments peut se réarranger par des mouvements de diffusion dont les vitesses sont déterminées par un coefficient de frottement de translation, analogue à celui qui régit la diffusion ordinaire de translation. Le spectre des temps de relaxation pour les réarrangements de configuration dans un gel à 10 % de chlorure de polyvinyle dans le diméthyl-thianthrène a été obtenu au moyen de mesures dynamiques sur une grande étendue de fréquences et de températures. Pour des durées relativement courtes, il est conforme à la pente théorique prédite par Ham et par Bueche, dont la théorie permet le calcul du coefficient de frottement par unité de monomère. La viscosité locale équivalente correspondant à la loi de Stokes pour une unité monomère, considérée comme une sphère, est effectivement du même ordre de grandeur que la viscosité du solvant. Pour des durées plus longues, il existe des mécanismes de relaxation lente qu'aucune théorie actuelle n'explique et qui révèlent des réarrangements de la configuration beaucoup plus lents qu'ils ne devraient être dans les filaments individuels du réseau. Ils sont attribués au mouvement de groupes de filaments unis par des liaisons transversales. Enfin, on admet un troisième type de réarrangement pour rendre compte des particularités de la relaxation de tension dans un gel de gélatine près de son point de fusion : les filaments évidemment se détachent aux points de soudure et s'attachent dans d'autres positions.

I. — Introduction

Dans bien des gels la charpente structurelle est un réseau de filaments de polymères, liés en des points plutôt distants. Dans des gels dilués de polymères tels que le chlorure de polyvinyle [1], l'alcool polyvinylique [2] et dans certaines conditions la gélatine [2, 3] la grandeur du module d'élasticité et sa variation avec la température s'accordent avec la théorie de l'élasticité genre caoutchouc ; il en résulte que les filaments du réseau sont flexibles et en mouvement thermique continuel, réarrangeant leurs configurations.

La diffusion de translation de molécules dissoutes à travers de telles structures a souvent été étudiée et a montré depuis longtemps que le coefficient de frottement de la diffusion de translation n'est pas très différent de celui qu'oppose le solvant pur [4]. Le but de cette communication est d'attirer l'attention sur la diffusion propre des filaments du réseau. Chaque filament, immobilisé (ou presque) à ses bouts, se replie suivant une série de configurations : les vitesses relatives de ces mouvements peuvent être représentés par un tenseur de la diffusion de rotation [4], et les vitesses absolues sont déterminées par le coefficient moyen de frottement de translation par unité de longueur du filament. Cette quantité est de la même nature que le coefficient de frottement de translation d'une petite molécule étrangère [5] et il sera intéressant de comparer aussi sa grandeur avec la résistance au frottement attendue pour le solvant pur.

Les mouvements des filaments peuvent être décelés par leur interaction avec les forces extérieures de nature électrique ou mécanique, qui dépendent du temps, et sont caractérisées par une série de temps de relaxation. Chaque temps de relaxation doit être proportionnel au coefficient de frottement de translation par unité monomère du filament ζ_0 et en comparant les données expérimentales avec la théorie [6-8] ζ peut être déterminé.

Le chapitre II contient des données mécaniques représentatives, pour un gel dilué de chlorure de polyvinyle, dans une grande étendue de l'échelle des temps. Pour les courtes durées, les mesures correspondent aux mouvements individuels des filaments, qui permettent le calcul de ζ_0. Pour des durées plus longues, les mesures décèlent des mouvements plus lents qui sont discutés dans le chapitre III en relation avec le couplage aux points de soudure, qui en fait ne sont pas complètement immobilisés. Enfin, un type tout à fait différent de réarrangement qui peut se produire près du point de fusion d'un gel est mis en lumière dans le chapitre IV par des données sur des gels dilués.

II. — Mouvement des filaments individuels.

A. *Mesures expérimentales des propriétés mécaniques.*

La réponse mécanique, fonction du temps, d'un gel de chlorure de polyvinyle dans le diméthylthianthrène contenant en volume 10 % de polymère, a été étudiée par diverses méthodes dans ce Laboratoire. Aux fréquences audibles, le glissement par cisaillement, en phase ou déphasé, a été indiqué par FITZGERALD et FERRY (9, 10) ; aux fréquences inférieures et jusqu'à 0,02 cycles par seconde il a été mesuré récemment par PLAZEK avec un nouvel appareil spécialement construit dans ce but (11). Des modules quasi-statiques correspondant à des temps de déformation d'environ 10 s ont été mesurés à diverses températures par HECKLER (12).

Les données qui dépendent de la fréquence, sur une étendue considérable de température (de — 24° à + 25°, c'est-à-dire bien au-dessous du point de fusion qui est 160°) peuvent être ramenées à une température de référence de 25° en construisant un diagramme en fonction de ωa_T, ω étant la fréquence circulaire et a_T un facteur choisi empiriquement (10). Les valeurs de a_T, employées jusqu'à présent pour des fréquences audibles (10) ont été maintenant reconnues conformes à une équation de la forme indiquée par WILLIAMS, LANDEL et FERRY (13).

$$\log a_T = -10{,}63\,(T - 298{,}2)/(120{,}9 + T - 298{,}2)$$

où T est la température absolue, et cette équation permet de calculer a_T pour d'autres températures de mesure(*).

Nous avons préféré calculer à partir des mesures dynamiques G' et η', les composants en phase du module complexe de cisaillement et de la viscosité. Le module quasi-statique à 10 secondes est pratiquement équivalent à G' pour $\omega = 0{,}10\ s^{-1}$, comme l'a montré par exemple MARVIN (15), car G' dépend peu de ω dans la région considérée. Les résultats sont rapprochés dans la figure I ; ceux que donnent les diverses méthodes s'accordent remarquablement bien et donnent G' et η' pour une variation effective de fréquence de 10 unités en logarithmes.

Le spectre des temps de relaxation H(H $d\,ln\tau$ étant la contribution au module instantané d'élasticité associé aux temps de relaxation compris entre $ln\tau$ et $ln\tau + d\,ln\tau$) a été calculé à la fois en partant de G' et de η' par les méthodes d'approximation usuelles. Il est représenté par la figure 2 ; les valeurs obtenues par G' et η' sont raisonnablement en accord.

(*) Le paramètre α_p, interprété comme étant le coefficient relatif de dilatation thermique du volume libre (13) peut être calculé à partir des coefficients de cette équation, même quand la température de transition vitreuse n'est pas connue. Nous obtenons $3{,}4.10^{-4}$ deg^{-1}, valeur raisonnable.

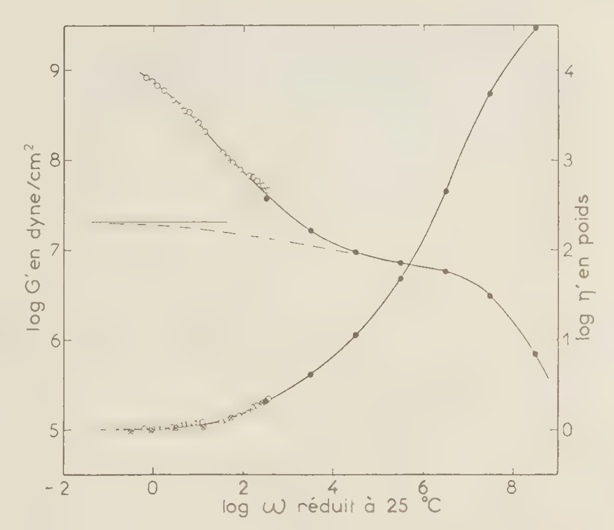


Fig. 1. — Comportement mécanique dynamique d'un gel à 10 % en volume de chlorure de polyvinyle dans la diméthylthianthrène. La courbe ascendante est la partie réelle du module complexe de cisaillement ; la courbe descendante, la partie réelle de la viscosité complexe, toutes deux réduites à 25°. Les cercles ouverts sont les données du pendule de torsion de PLAZEK (11) ; les cercles noirs ont été interpolés d'après les données de FITZGERALD (9) ; les cercles barrés sont les données quasi-statiques de HECKLER (21). La ligne horizontale est la valeur limite de η' calculée d'après la théorie de BUECHE.

La figure 2 comprend aussi quelques valeurs de H calculées à partir des mesures de la relaxation des tensions (12) sur un gel identique comme composition mais qui ayant été chauffé plus longtemps pouvait avoir été légèrement dégradé. La région du spectre qui nous intéresse le plus est celle qui a une pente de — 1/2 dans un diagramme doublement logarithmique et qui correspond au début de la zone de transition entre la consistance type caoutchouc et la consistance vitreuse. Pour des durées courtes la zone de transition a une pente plus raide (non indiquée sur la figure 2) ; pour des durées longues, elle montre un minimum très profond, suivi d'un palier lentement ascendant.

B. *Calcul de ζ_0 à partir de H au début de la région de transition*

Les théories de BUECHE (7) et de HAM (17), qui représentent les χ mouvements individuels des filaments dans un réseau ponté par un spectre de temps de relaxation ou de retards, peuvent être employées pour évaluer ζ_0 d'après la figure 2. Dans la région où H est proportionnel à $\tau^{-1/2}$, suivant la théorie de

BUECHE ([18]) on a

$$H = I/\pi\sqrt{12}\,(acN_0/M_0)\,(\zeta_0 kT)^{1/2}\,\tau^{-1/2}$$

où a est la racine carrée du carré moyen de la distance d'un bout à l'autre, rapportée à la racine carrée du nombre d'unités monomères dans le filament ;

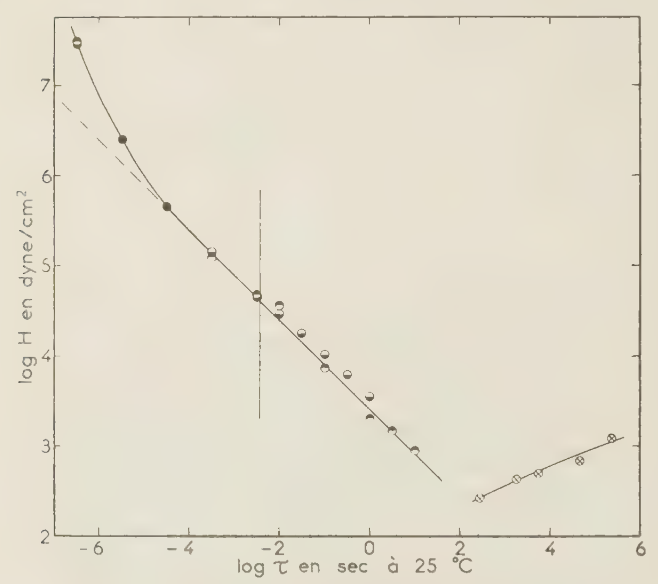


Fig. 2. — Spectre de relaxation d'un gel à 10 % de chlorure de polyvinyle. Cercles surmontés de noir, d'après G′ (fig. 1). Cercles à fond noir, d'après η' (fig. 1). Cercles barrés, d'après les données de relaxation de HECKLER ([12]). La ligne pointillée est tracée selon la pente théorique de BUECHE de — 1/2 ; la ligne verticale représente le temps final de retard dans la théorie de BUECHE.

c est la concentration en grammes de polymère par cm³ de gel ; N_0 est le nombre d'AVOGADRO ; M_0 le poids moléculaire d'une unité monomère ; et k la constante de BOLTZMANN.

En ajustant la courbe avec une ligne de pente théorique — 1/2, comme il est indiqué, et prenant $a = 6{,}2$ Å ; $c = 0{,}140$; $M_0 = 62{,}6$, nous obtenons $\log \zeta_0 = -5{,}58$.

Si les seuls mouvements du filament étaient ceux qui doivent s'accorder à l'intérieur des filaments individuels, le spectre H s'évanouirait pour des durées au delà du temps de retard terminal,

$$\tau_1 = a^2 Z_c^2 \zeta_0 / 3\pi^2 kT \quad (18)$$

Ici Z_c est le nombre moyen des unités monomères dans un filament, calculable d'après le module G de quasi-équilibre par la formule

$$Z_c = cRT/GM_0$$

G est manifestement voisin de $1{,}00.10^6$ dyn/cm² ; en conséquence $\log \tau_1 = -2{,}59$, signalé par la ligne verticale. En fait le spectre ne montre là aucune discontinuité ; sa persistance pour des durées plus longues est discutée dans le chapitre III.

C. *Calcul de la viscosité dynamique théorique de basse fréquence*

Si, maintenant, les filaments individuels étaient seuls à arranger leurs configurations, la viscosité dynamique devrait s'approcher d'une valeur limite quand la fréquence décroît, correspondante à l'énergie dissipée quand les filaments du réseau avancent ou reculent très lentement dans leur environnement visqueux. La grandeur de cette viscosité peut être calculée par la théorie de BUECHE ; c'est

$$\eta'_{\omega \to 0} = c^2 N_0 RT a^2 \zeta_0 / 36 G M_0^2$$

soit pour notre gel 206 poises. La figure I montre le logarithme de cette valeur ; le η' expérimental tend à s'en approcher aux basses fréquences, puis il augmente et paraît croître sans limite. Cette variation montre qu'il existe d'autres mécanismes de dissipation, ayant des temps de relaxation plus longs, qui ne peuvent pas être attribués à des mouvements individuels des filaments.

D. *Evaluation de la viscosité effective locale pour le mouvement de translation*

Une viscosité effective locale (η_e) peut être déduite de ζ_0 par application de la loi de STOKES, $\zeta_0 = 6\,\pi\eta_e r$. Le rayon sphérique effectif, r, est d'après le volume moléculaire égal à 2,6 Å. En conséquence $\eta_e = 5$ poises. Quoique ce calcul hydrodynamique soit fort inadéquat, il est intéressant de remarquer que la viscosité du solvant est 10 poises à 25°. Ainsi la résistance locale au frottement pour un mouvement de translation des unités du filament est du même ordre de grandeur que pour le mouvement dans le solvant pur.

Un tel accord ne pourrait pas cependant être prévu pour des gels plus concentrés. Un calcul analogue pour un gel à 20 % de tributyrate de cellulose ([19]) donne une viscosité effective trente fois plus grande que celle du solvant. Il serait très désirable que des gels de concentration inférieure à 10 % soient étudiés dans des solvants de diverses viscosités.

III. — Mouvements d'ensemble des filaments

La forme observée pour le spectre H, aux durées supérieures à τ_1, n'est prévue par aucune théorie de la diffusion de configuration dans un réseau

ponté. Dans la théorie de BUECHE, H s'évanouit ; dans celle de HAM [17], il diminue à peu près comme $\tau^{-3/4}$; dans celle de KIRKWOOD [5], comme τ^{-1}. Les résultats que nous présentons, qui sont probablement les premiers obtenus dans cette région (en raison de la difficulté des mesures sur des corps mous presque parfaitement élastiques) montrent que H continue à diminuer comme $\tau^{-1/2}$ pour au moins trois puissances de 10 au delà de τ_1, et augmente ensuite. Ainsi, comme le montre aussi la grandeur de η', il existe des mécanismes de relaxation avec des temps supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à τ_1.

Ce comportement est sans doute analogue à celui des caoutchoucs pontés non dilués, pour lesquels le spectre H (en désaccord avec les théories précédentes) s'étend pendant longtemps en un plateau qui ne donne aucun signe de disparition aussi loin que les expériences ont été poussées [20]. KUHN [21] et PHILIPPOFF [22] ont mis en lumière les conséquences phénoménologiques d'un spectre aussi étendu. Il signifie que, en toute rigueur, aucun module élastique d'équilibre ne peut jamais être mesuré, comme le montrent en effet des mesures soignées, quoique pour des buts pratiques un équilibre approché puisse être atteint. De plus, la viscosité dynamique η' doit augmenter sans limite quand la fréquence diminue [21]. Cependant aucune théorie moléculaire de ce comportement n'a été proposée.

Il est probable que ces longs temps de relaxation correspondent à des mouvements de configuration de groupes de filaments couplés par leurs points de soudure, qui évidemment ne sont pas réellement immobilisés. Un tel couplage peut s'étendre indéfiniment à l'échelle moléculaire, la seule limitation étant la dimension finie de l'échantillon. Un examen théorique détaillé de cette possibilité serait nécessaire.

IV. — Réarrangement des ponts

La nature des points de soudure n'a pas encore été précisée. Dans certains gels ce peuvent être les liaisons chimiques primaires [23] ; dans notre chlorure de polyvinyle, ce sont probablement des cristallites ténus, dont la dimension est limitée par la configuration atactique locale [24, 25]. Quand la température est très inférieure au point de fusion des cristallites, ceux-ci doivent être très stables, et il ne faut s'attendre à aucun réarrangement de configuration impliquant qu'un filament se détache du cristallite.

Cependant quand la température est seulement quelques degrés au-dessous du point de fusion, le comportement des gels de gélatine indique que les filaments du réseau se réarrangent continuellement en se détachant des points de soudure et se réattachaut dans une autre position. Les points de soudure dans la gélatine semblent s'expliquer par la jonction de filaments par groupe de trois, avec reconstitution partielle de la spirale de collagène [26] et un alignement ultérieur en cristallites [27].

Une expérience triple de relaxation de tension sur un gel aqueux de gélatine à 5,9 %, à 20,2° c'est-à-dire seulement 5,7° au-dessous du point de fusion, est représenté sur la figure 3 d'après les données de MILLER [28, 29]. Ce gel a été vieilli pendant 12,3 h

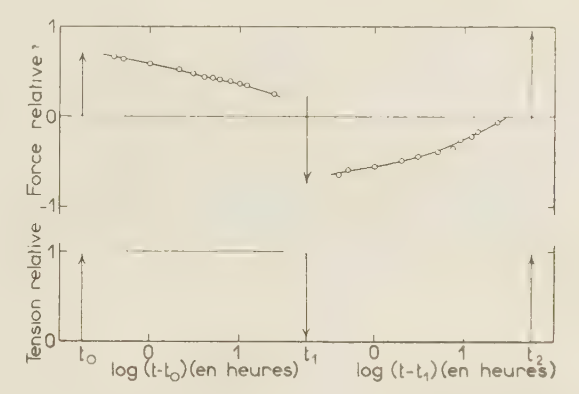


Fig. 3. — Relaxation de la tension dans un gel de gélatine à 5,9 % à 20,2°. Données de MILLER [29]. Pour l'explication voir le texte.

à 20,2°. A la suite d'une faible contrainte subite de cisaillement au temps t_0, la tension instantanée correspondait à un module de cisaillement de $0{,}73.10^4$ dyn/cm^2. Cette tension s'est relaxée en 24 h à 0,35 de sa valeur initiale. La contrainte a alors été annulée subitement au temps t_1 ; le changement instantané de tension dans la direction opposée correspondait à un module de cisaillement de $0{,}99 . 10^4$ dyn/cm^2, c'est-à-dire que la raideur du gel avait légèrement augmenté pendant la période de relaxation. Pendant une seconde période de 24 h la nouvelle tension, maintenant négative, s'est relaxée jusqu'à 0,31 de son augmentation au temps t_1. Finalement au temps t_2 la contrainte a été rétablie à sa valeur au temps t_0 ; le changement instantané de tension correspondait à un module de cisaillement de $0{,}96. 10^4$ dyn/cm^2.

Cet exemple, et beaucoup d'autres donnés par MILLER, suggère que, bien que le nombre total des filaments du réseau reste constant, ils se réarrangent en rompant leurs liaisons et se réattachant dans des positions sans tension. Cette interprétation a été mise en question par TOBOLSKY [30] qui, raisonnant par analogie avec certains systèmes beaucoup plus concentrés et fortement cristallins très au-dessous de leurs points de fusion, attribue la relaxation de la tension à la croissance des cristallites dans la direction de la contrainte. Mais il est impossible de voir

comment ce mécanisme pourrait produire la tension inverse montrée par la figure 3. De plus les effets du vieillissement, qui sont trop compliqués pour être passés en revue ici, montrent avec évidence la formation de nouvelles liaisons. Par suite nous pensons que les réarrangements imaginés à l'origine ([28]) ont réellement lieu.

***

Ces recherches ont reçu pour une part le soutien de l'*Office of Naval Research, United States Navy*, sous le contrat N7 onr-28 509 ; pour une part une subvention de la *National Science Foundation* ; pour une part l'appui du *Research Committee of the Graduate School* de l'Université de Wisconsin, sur des fonds procurés par la *Wisconsin Alumni Research Foundation*. Nous sommes redevables à M. W. C. Fraser et Miss Shirley Pomeroy d'une aide pour les calculs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. T. Walter. — *J. Polymer Sci.*, 1954, **13**, 207.
(2) N. Hirai. — *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 1955, **33**, 21.
(3) L. J. Hastewell et R. Roscoe. — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1956, **7**, 441.
(4) E. O. Kraemer, dans H. S. Taylor. — *Treatise on Physical Chemistry*, vol. II, 1931, p. 1711.
(5) J. G. Kirkwood. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 51.
(6) P. E. Rouse, Jr. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1272.
(7) F. Bueche. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 603.
(8) J. D. Ferry, R. F. Landel et M. L. Williams. — *J. Appl Phys.*, 1955, **26**, 359.
(9) E. R. Fitzgerald et J. D. Ferry. — *J. Colloid Sci.*, 1953, **8**, 1.
(10) J. D. Ferry et E. R. Fitzgerald. — *J. Colloid Sci.*, 1953, **8**, 224.
(11) D. J. Plazek, M. N. Vrancken et J. W. Berge. — *J. Polymer Sci.* (à paraître).
(12) G. E. Heckler. — *Ph. D. Thèse, University of Wisconsin*, 1952.
(13) M. L. Williams, R. F. Landel et J. D. Ferry. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3701.
(14) D. M. Stern. — *Ph. D. Thèse, University of Wisconsin*, 1957.
(15) R. S. Marvin. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 644.
(16) J. D. Ferry et M. L. Williams. — *J. Colloid Sci.*, 1952, **7**, 347.
(17) J. S. Ham. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 625.
(18) J. D. Ferry dans H. A. Stuart. — *Die Physik der Hochpolymeren*, vol. IV, 1956, p. 108.
(19) R. F. Landel et J. D. Ferry. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 294.
(20) G. M. Martin, F. L. Roth et R. D. Stiehler. — *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1956, **32**, 189.
(21) W. Kuhn, O. Künzle et A. Preissmann. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 307, 464.
(22) W. Philippoff. — *J. Appl. Phys.*, 1953, **24**, 685.
(23) R. Signer et P. von Tavel. — *Helv. Chim. Acta*, 1943, **26**, 1972.
(24) W. Aiken, T. Alfrey, A. Janssen et H. Mark. — *J. Polymer Sci.*, 1947, **2**, 178.
(25) T. Alfrey, Jr., N. Wiederhorn, R. Stein et A. V. Tobolsky. — *J. Colloid Sci.*, 1949, **4**, 211.
(26) H. Boedtker et P. Doty. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4267.
(27) H. Boedtker et P. Doty. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 968.
(28) M. Miller, J. D. Ferry, F. W. Schremp et J. E. Eldridge. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1951, **55**, 1387.
(29) M. Miller. — *Ph. D. Thèse, University of Wisconsin*, 1950.
(30) A. V. Tobolsky. — *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 575.

INTERDIFFUSION DANS L'ÉCHANGE D'IONS AVEC LES GELS

par F. HELFFERICH

[*California Institute of Technology*
Pasadena, California]

La « force motrice » du mouvement ionique dans les systèmes isothermes sans convection est le gradient du potentiel chimique général. Ses constituants les plus essentiels sont les gradients de concentration et le potentiel électrique. Dans un système idéal le flux Φ_i, de chaque espèce d'ion est donné par l'équation de NERNST-PLANCK :

$$\Phi_i = - D_i \left[\frac{\partial C_i}{\partial x} - z_i C_i \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right] \qquad (1)$$

(C = concentration molaire, D = constante de diffusion, z = valence, $\Psi = F\varphi/RT$, φ = potentiel électrique, x = coordonnées spatiales).

Nous nous intéressons à l'interdiffusion de deux ions de signe contraire A et B dans un gel échangeur d'ions, avec une concentration constante C des charges fixées. La présence d'ions de même signe dans le gel est négligée, puisque leur concentration est faible par rapport à celle des ions de signe contraire. La neutralité électrique et l'absence de courant électrique exigent :

$$z_A C_A + z_B C_B = C = \text{const.} \qquad (2)$$

$$z_A \Phi_A + z_B \Phi_B = 0 \qquad (3)$$

L'élimination de $\partial\Psi/\partial x$ de (1) en utilisant (2) et (3) donne :

$$\Phi_A = - \frac{\partial C_A}{\partial x} \left[\frac{D_A D_B (z^2_A C_A + z^2_B C_B)}{z^2_A C_A D_A + z^2_B C_B D_B} \right] \qquad (4)$$

La quantité entre crochets peut être appelée coefficient d'interdiffusion. Sa valeur dépend de la composition ionique du gel.

L'intégration générale, indépendante du temps, de (1) pour l'état stationnaire de diffusion à travers les membranes a été donnée par SCHLOGL [1]. Les flux calculés et l'allure de la concentration sont vérifiés expérimentalement.

L'échange des ions A et B entre une solution et un grain sphérique de l'échangeur d'ions, est donné par une relation de symétrie sphérique, dépendant du temps. L'équation de continuité :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{\Phi}_A \qquad (5)$$

conduit à l'équation sans dimension :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} - \frac{1}{1 + a\gamma} \left[(1 + b\gamma) \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \rho^2} + \frac{a - b}{1 + a\gamma} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \rho} \right)^2 + \frac{2(1 + b\gamma)}{\rho} \frac{\partial \gamma}{\partial \rho} \right] = 0 \qquad (6)$$

$$\gamma = z_A C_A / C; \quad \tau \equiv D_A t / r_0^2; \quad \rho = r/r_0; \quad a = z_A D_A / z_B D_B - 1; \quad b = z_A / z_B - 1;$$

r = coordonnée sphérique, t = temps, r_0 = rayon du grain.

L'évaluation numérique de (6) pour la limite et les conditions initiales :

$$r \geqslant r_0 \qquad C_A(r,t) = 0$$

(solution où n'intervient pas A en tout temps).

$$0 \leqslant r \leqslant r_0, \quad t = 0, \quad C_A(r) = C$$

(échangeur saturé au début avec A).

montre que pour les ions de mobilité différente ou de valence différente, les flux d'échange d'ion et le temps de demi-échange peuvent différer considérablement de ceux calculés d'après les théories précédentes qui supposent un coefficient d'interdiffusion constant. Des détails seront publiés ailleurs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. SCHLOGL. — *Z. Phys. Chem.*, *N. F.*, 1,305 (1954).
(2) F. HELFFERICH et H. D. OCKER. — *Z. Phys. Chem.*, *N. F.*, (1957) (sous presse).

DISCUSSION

A. Adamson. — Je suis bien d'accord sur l'importance de l'effet observé. Cependant la complexité du problème rend difficile une interprétation de résultats de diffusion autres que ceux d'auto-diffusion. Par exemple, une interprétation des coefficients d'auto-diffusion observés dans les échangeurs d'ions est qu'ils correspondent à une mobilité ionique apparente.

La mobilité réelle est à peu près celle des ions en solution aqueuse, mais, en raison de l'échange avec des ions immobiles ou des points d'échange, la mobilité apparente est beaucoup plus faible. Si c'est le cas ici, ou, d'une façon générale, si les mobilités sont différentes à des distances différentes du lieu d'échange, un traitement rigoureux du champ électrique paraît assez difficile.

F. Helfferich. — La remarque du Dr Adamson attire l'attention sur une hypothèse inhérente au modèle utilisé dans toutes les théories quantitatives de la cinétique d'échange d'ions ; l'ion échangeur est traité comme une phase quasi-homogène, sans considération de sa structure réelle. Sa critique s'applique au processus d'échange isotopique (auto-diffusion) aussi bien qu'à l'échange d'ions différents. Un traitement quantitatif plus perfectionné à cet égard ne semble pas actuellement faisable. Toutefois l'emploi du modèle simple peut être justifié par le témoignage de l'expérience. L'équation différentielle sur laquelle nos calculs sont basés a été vérifiée d'une manière étendue par des mesures d'inter-diffusion avec membrane. Bien que, naturellement, on puisse s'attendre à ce que le comportement des systèmes réels s'écarte quelque peu des lois idéales limites que nous avons établies, nous pensons que ces écarts sont faibles par rapport à l'effet du champ électrique, dont nous avons montré le rôle essentiel dans le processus.

De Wind. — Quel type de membrane a été utilisé pour les mesures ?

F. Helfferich. — Nos membranes étaient du type dit « homogène » c'est-à-dire que l'échangeur d'ion n'y était pas supporté par un liant inerte. C'étaient des produits de condensation de formaldéhyde et d'acide phénolsulfonique ; ces produits sont transparents, mais leur inhomogénéité dans le domaine submicroscopique a été démontré par Schlogl (Hoschel et Schlogl, *Zeit. Physik. Chemie*, N. F., 1957 ; B. Stein, *Thèse*, Göttingen, 1957).

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff,
E. Mulder et A. C. Oudemans.

Publié par la Société Royale Chimique Néerlandaise.

Le " Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas " n'accepte en général à l'impression que les communications des membres de la Société Royale Chimique Néerlandaise, qui sont en même temps abonnés au Recueil. Pour faire partie de cette Société s'adresser au Secrétariat: Lange Voorhout 5, La Haye.

Le Recueil contient des travaux rédigés en français, anglais ou allemand et paraît autant que possible tous les mois (le 15 de chaque mois), sauf août et septembre, en livraisons de grandeur variable. On s'abonne chez les éditeurs D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, le Weteringplantsoen 8, Amsterdam, et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger. Le prix de l'abonnement est de 30 florins pour les Pays-Bas et de 32.50 florins pour l'étranger. Les auteurs reçoivent gratis 75 tirés à part de leurs travaux.

Bureau de la Rédaction : Lange Voorhout 5, La Haye.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V[e]

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. CHÂTELET

Printed in France.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

(10 fascicules par an)

Comité de Direction:

Edmond BAUER, Jacques DUCLAUX, Guy EMSCHWILLER, René LUCAS, René WURMSER

Rédacteur en Chef:

Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique : Jean TIMMERMANS

Secrétaire pour la Suisse : Emile-A. BRINER

PRIX DE L'ABONNEMENT 1958

(Frais d'envoi compris.)

France.. 5 000 francs
Étranger.. 6 000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris)

France.. 4 000 francs
Étranger.. 5 000 francs

Les abonnements pris par les libraires ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 5 000 pour la France et Frs : 6 000 pour l'Étranger.

Règlements :

Tous les règlements doivent être effectués à l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e (Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31).

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada : STECHERT-HAFNER, Inc., 31 East 10 th Street, New-York, 3. N. Y.

Agent pour l'Allemagne : VERLAG CHEMIE, Bergstrasse, Weinheim.

Rédaction : Pour l'envoi des mémoires et tout ce qui concerne la Rédaction, s'adresser au Rédacteur en Chef G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tél. GOB. 32-64.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908.)

Réunions. — Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu, en principe, les deuxième et quatrième mercredis de chaque mois pendant la durée de l'année universitaire (de novembre à fin juin), à 17 h dans l'amphithéâtre du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, à Paris. Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des savants de province et de l'étranger.

La Société possède une section méditerranéenne qui tient séance alternativement à Marseille et à Montpellier.

Admission. — Pour être nommé membre de la Société, il faut être présenté par deux de ses membres; l'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les demandes d'adhésion et la correspondance intéressant la Société doivent être adressées au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.